SAY
132

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris - Sud

Centre d'ORSAY

pour obtenir le titre de Docteur d'Université

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

par

Janine SORBA née Caillé

Sujet de la thèse : Addition radicalaire d'halogéno-esters sur des composés insaturés

soutenue le 29 juin 72 devant la Commission d'examen

MM. J. JULLIEN Président

P. FREON

A. CHAPIRO Examinateurs

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris - Sud

Centre d'ORSAY

pour obtenir le titre de Docteur d'Université

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

par

Janine SORBA

Sujet de la thèse : Addition radicalaire d'halogéno-esters sur des composés insaturés

soutenue le devant la Commission d'examen

MM. J. JULLIEN Président

P. FREON

A. CHAPIRO Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au groupe de recherche "Réactivité et mécanismes en Chimie Organique" à THIAIS, dirigé par Mademoiselle TCHOUBAR, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

J'exprime mes remerciements à

Mademoiselle B. TCHOUBAR qui dirige et anime ce groupe en inspirant un esprit de constante collaboration scientifique

Monsieur D. LEFORT, qui a constamment dirigé mon travail et permis ma formation scientifique

Tous mes collègues de laboratoire pour leur aide technique et scientifique, leurs discussions et l'ambiance de travail.

Je remercie Messieurs les Professeurs P. FREON et J. JULLIEN ainsi que Monsieur A. CHAPIRO, Directeur de Recherche au C.N.R.S., d'avoir bien voulu juger ce travail et accepter de faire partie du Jury de thèse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552727_0019

S O M M A I R E

INTRODUCTION

- Rappel historique
- Aspect synthétique
- Bibliographie.

CHAPITRE I. DEVELOPPEMENT SYNTHETIQUE

I. Généralités sur le mécanisme des réactions d'addition radicalaire

A - Amorçage

B - Addition : - addition principale
- additions secondaires : "anti-Kharasch"
télomérisation

C - Transfert: - sur A-B
- sur l'oléfine : arrachement d'H allylique

D - Terminaison

E - Réactions parasites.

II. Généralités sur les conditions réactionnelles

A - Proportions relatives oléfine-réactif

B - Proportions relatives amorceur-oléfine

C - Choix de la température de réaction

III. Etude des produits formés par addition radicalaire de chloro et de bromo-esters sur des composés insaturés

A - Adduits 1/1- chloro esters
- bromo esters et lactones dérivées

B - Produits secondaires :
- produits d'addition "Anti-Kharasch"
- produits de rupture C-Cl

IV. Discussion

S O M M A I R E

INTRODUCTION

- Rappel historique
- Aspect synthétique
- Bibliographie.

CHAPITRE I. DEVELOPPEMENT SYNTHETIQUE

I. Généralités sur le mécanisme des réactions d'addition radicalaire

A - Amorçage

B - Addition : - addition principale
- additions secondaires : "anti-Kharasch"
télomérisation

C - Transfert: - sur A-B
- sur l'oléfine : arrachement d'H allylique

D - Terminaison

E - Réactions parasites.

II. Généralités sur les conditions réactionnelles

A - Proportions relatives oléfine-réactif

B - Proportions relatives amorceur-oléfine

C - Choix de la température de réaction

III. Etude des produits formés par addition radicalaire de chloro et de bromo-esters sur des composés insaturés

A - Adduits 1/1- chloro esters
- bromo esters et lactones dérivées

B - Produits secondaires :
- produits d'addition "Anti-Kharasch"
- produits de rupture C-Cl

IV. Discussion

INTRODUCTION

RAPPEL HISTORIQUE

Vers 1930, KHARASCH (1) démontre, après une étude rigoureuse des conditions expérimentales, l'existence de deux mécanismes d'addition de H-Br sur le bromure d'allyle :

- l'un, ionique, lent, nécessite une grande pureté des réactifs et l'absence de lumière ; il conduit à un produit d'addition "Markovnikov" :

$$H\text{-}Br + CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}Br \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{Br}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}Br$$

- l'autre, rapide, nécessite l'intervention d'oxygène, de traces de peroxydes, ou de lumière et conduit à un produit d'addition "anti-Markovnikov" : $BrCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$.

Après avoir contrôlé le rôle important joué par des traces de peroxydes, KHARASCH, ENGELMAN et MAYO (2) en même temps que HEY et WATERS (3) admettent l'intervention d'entités radicalaires dans la réaction pour expliquer l'obtention de 1,3 dibromopropane. Cette hypothèse a été étayée peu après par les résultats de VAUGHAM (4) lors de la photolyse de H-Br. Ils proposent un mécanisme réactionnel en chaîne dont le schéma s'est généralisé ensuite aux diverses réactions d'addition de même type.

ASPECT SYNTHETIQUE

Les réactions d'addition radicalaire sur une double liaison oléfinique ont été très vite utilisées dans des buts de synthèse. Elles permettent en effet d'introduire une fonction donnée, de manière univoque, dans une chaîne aliphatique.

Ainsi en 1945, KHARASCH et coll. obtiennent le dichloro-2,2, caprate de méthyle à partir d'octène-1 et de dichloroacétate de

méthyle (5). CADOGAN et coll. préparent le chloro-2 caprate d'éthyle à partir d'octène-1 et de chloroacétate d'éthyle (6).

En 1948, l'équipe de KHARASCH étudie l'addition des bromoesters sur les oléfines : à partir d'octène-1 et de bromoacétate d'éthyle il se forme avec de bons rendements le γ bromo caprate d'éthyle $CH_3-(CH_2)_5-\underset{Br}{CH}-(CH_2)_2-CO_2C_2H_5$. Quand le réactif est un α bromoester ramifié, les rendements sont moins bons, avec les β bromoesters, il ne se produit aucune addition (7).

Rappelons les travaux de CADOGAN et coll. (6) qui ont mis au point les conditions d'alcoylation radicalaire d'esters maloniques et dérivés et ont entrepris des études systématiques de synthèse : addition sur l'octène-1, d'anhydride, chlorure d'acide, acide, ester acétique de même que cétones, nitriles, amides.

NIKISHIN et coll. ont également étudié l'addition d'acide acétique et de ses homologues sur les oléfines terminales, de même que l'addition de malonate d'éthyle (8).

Signalons que l'addition d'α-bromoacétate d'éthyle sur l'octène-1 conduit à un ester γ-bromé qui par saponification se transforme quantitativement en lactone :

$$R-\underset{Br}{CH}-CH_2-CH_2-C\overset{O}{\underset{O-CH_3}{}} \xrightarrow{OH^{(-)}} O=C\underset{O}{\overset{CH_2-CH_2}{\diagdown\diagup}}CH-(CH_2)_5CH_3$$

Cette même lactone peut être obtenue par condensation radicalaire de l'alcool primaire correspondant sur l'acide acrylique (9).

Enfin, récemment, VOGEL a réuni, classé et analysé les principaux travaux de synthèse concernant les additions radicalaires d'acides carboxyliques et dérivés (10).

Il était intéressant d'appliquer les réactions d'addition radicalaire à divers esters éthyléniques, pour obtenir des dérivés polyfonctionnels.

Ainsi au cours de ce travail, nous avons mis au point la synthèse de divers esters ou diesters α-halogénés, et de diverses γ-lactones ; ce dont nous traiterons dans le premier chapitre.

Au cours du deuxième chapitre, pour améliorer notre connaissance du mécanisme réactionnel, nous avons comparé les réactivités des halogéno-esters mis en jeu, du point de vue cinétique et rendements.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.S. KHARASCH, F.R. MAYO, J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 2468.

(2) M.S. KHARASCH, H. ENGELMANN, F.R. MAYO, J. org. Chem., 1937, 2, 288.

(3) D.H. HEY, W.A. WATERS, Chem. Rev., 1937, 21, 169.

(4) W.E. VAUGHAM, F.F. RUST, EVANS, J. org. Chem., 1942, 7, 477.

(5) E.V. JENSEN, M.S. KHARASCH, W.H. URRY, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 1626.

(6) J.C. ALLEN, J.I.G. CADOGAN, B.N. HARRIS D.H. HEY, J. chem. Soc., 1962, 4468.

(7) M.S. KHARASCH, P.S. SKELL, P. FISHER, J. amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1055.

(8) D. LEFORT, V. VOROBIEV, G. SOMOV, G. NIKISHIN, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, 1967, 648.

(9) G. NIKISHIN, V. VOROBIEV, A. PETROV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1961, 136, 360.

(10) H.H. VOGEL, Synthesis, 1970, 99, 140.

CHAPITRE I

DEVELOPPEMENT SYNTHETIQUE

I. GENERALITES SUR LE MECANISME DES REACTIONS D'ADDITION RADICALAIRE EN CHAINE

Si l'on considère un réactif A-B qui s'additionne radicalairement sur une oléfine terminale : CH_2=CH-R, on peut différencier les étapes suivantes dans le processus réactionnel :

A- Amorçage :

$$A\text{-}B \longrightarrow A^\circ + B^\circ \qquad [1]$$

B- Addition :

$$A^\circ + C{=}C \longrightarrow A\text{-}\dot{C}\text{-}\dot{C}\text{-} \qquad [2]$$

C- Transfert:

$$A\text{-}\dot{C}\text{-}\dot{C}\text{-} + A\text{-}B \longrightarrow A\text{-}C\text{-}C\text{-}B + A^\circ \qquad [3]$$

D- Terminaison :

Radicaux libres ⟶ produits non radicalaires [4]

A- Réaction d'amorçage

Nous traiterons plus loin la réaction d'amorçage du point de vue cinétique et réactivité, disons que c'est l'étape responsable de la formation des premiers radicaux dans le milieu.

B- Réaction d'addition

1) Réaction d'addition principale

$$A^\circ + CH_2=CH-R \longrightarrow A-CH_2-\overset{\circ}{C}H-R \qquad [5]$$

Elle conduit au radical intermédiaire secondaire le plus stable. La vitesse de cette réaction dépend des réactivités respectives du radical A° et de la double liaison, réactivités qui font intervenir des considérations de stabilité d'encombrement stérique et éventuellement de polarité. Il semble que l'orientation de l'addition de A° nettement préférentielle sur le carbone le plus hydrogéné soit due, non pas à des effets polaires mettant en jeu des différences de densité électronique entre les deux carbones de la double liaison , mais plutôt à la différence de stabilité entre les deux radicaux intermédiaires pouvant se former, le radical secondaire étant, de beaucoup, le plus stable (1) et (2).

2) Réaction d'additions secondaires

a. addition "anti-Kharasch"

$$A^\circ + CH_2=CH-R \longrightarrow \overset{\circ}{C}H_2\underset{A}{C}H-R \qquad [6]$$

L'obtention d'un radical primaire dans l'étape d'addition a été observée dans certains cas (3), (4) et (5). Elle est peu importante dans le cas d'une oléfine terminale $CH_2=CH-R$. Elle dépend de la stabilité du radical primaire formé.

b. télomérisation

Si le radical intermédiaire $A-CH_2-\overset{\circ}{C}H-R$ s'additionne sur la double liaison, il se forme un nouveau radical intermédiaire qui, à son tour peut s'additionner et conduire ainsi à des produits de polymérisation que l'on appelle télomères dans la mesure où leur poids moléculaire est relativement faible :

$$A-CH_2-\overset{\circ}{C}H-R + CH_2=CH-R \longrightarrow A-CH_2-\underset{R}{C}H-CH_2-\overset{\circ}{C}H-R \qquad [7]$$

C- Réactions de transfert

1) Réactions de transfert sur A-B

En attaquant la molécule A-B, le radical intermédiaire $A\text{-}CH_2\text{-}\overset{\circ}{C}H\text{-}R$ conduit à l'adduit attendu et régénère un radical A° permettant ainsi la propagation de chaîne (réaction [3]).

$$A\text{-}CH_2\text{-}\overset{\circ}{C}H\text{-}R + A\text{-}B \longrightarrow A\text{-}CH_2\text{-}\overset{B}{\underset{|}{C}}H\text{-}R + A^\circ$$

Cette réaction se fera plus ou moins facilement selon :
- la réactivité du radical intermédiaire
- l'énergie de dissociation de A-B
- l'énergie de formation de la liaison C-B
- la stabilité du radical A° mis en jeu dans la réaction.

2) Réaction de transfert sur l'oléfine

Il y a arrachement d'un hydrogène allylique par rapport à la double liaison. Mais cette réaction a une probabilité plus faible de se faire, en tous cas négligeable dans le cas d'une oléfine terminale simple, c'est-à-dire quand R n'est pas fonctionnalisé.

a. par le radical intermédiaire

$$A\text{-}CH_2\text{-}\overset{\circ}{C}H\text{-}R + H\text{-}\underset{R}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH=CH_2 \longrightarrow A\text{-}CH_2CH_2R + \overset{\circ}{\underset{R}{\underset{|}{C}}}H\text{-}CH=CH_2 \qquad [8]$$

Réaction mise en évidence par CAZAUX et coll. (6) en utilisant du deutéro-chloroforme dans la réaction d'addition.

b. par le radical A°

Si la structure de l'oléfine favorise la réaction d'arrachement allylique plutôt que la réaction d'addition, l'attaque peut se faire par un radical quelconque du milieu et en particulier par le radical A° :

$$A^{\circ} + \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{H\text{-}CH}}\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow AH + \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{\circ}{C}H}}\text{-}CH{=}CH_2 \qquad [9]$$

HUYSER et JOHNSON (7) ont comparé les vitesses d'arrachement d'hydrogène allylique et d'addition du radical $^{\circ}CCl_3$ sur les oléfines différemment substituées :

$$CH_2{=}CH\text{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}\text{-}O\text{-}R \quad \text{où} \quad R : H,\ CH_3,\ -\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$$

Ils ont constaté que le rapport : taux d'arrachement d'H allylique/taux d'addition croît parallèlement à la stabilité des carbocations correspondants, ce qui implique un état de transition dans lequel se développent des charges partielles.

$$\overset{\delta-}{Cl_3C} \;\ldots\; H \;\ldots\; \overset{\delta+}{C}\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ - CH{=}CH_2 \\ \diagdown OR \end{array}$$

L'attaque allylique conduit à un radical relativement stable qui donne facilement lieu à des réactions de terminaison, par exemple, à partir de cyclohexène on a pu isoler le dimère du radical allylique correspondant (8) et (9).

D- Réaction de terminaison (de type [4])

- dimérisation : $2\ R^{\circ} \longrightarrow R\text{-}R$ [10]

- dismutation : $R^{\circ} + H\text{-}CH_2\text{-}\overset{\circ}{C}H\text{-}R' \longrightarrow RH + R'CH{=}CH_2$ [11]

Les réactions de dimérisation et de dismutation ne nécessitent pratiquement pas d'énergie d'activation, cependant elles sont peu importantes à cause de la faible concentration des radicaux R° dans le milieu. Elles sont favorisées quand le radical R° est stable puisqu'alors sa concentration relative augmente.

E- Réactions parasites

Par rapport au schéma général qui doit conduire au produit d'addition 1/1, c'est-à-dire l'enchaînement des réactions [1] [2] et [3], il existe un certain nombre d'autres réactions "parasites" dont l'importance relative est plus ou moins prononcée selon les structures respectives de A-B et de l'oléfine. Nous venons de voir les possibilités d'addition "anti-Kharasch" du radical intermédiaire et d'arrachement d'hydrogène allylique sur l'oléfine. En plus, on peut observer une isomérisation de l'oléfine à partir du radical allylique formé intermédiairement ; par exemple lors de l'addition photolytique de H-Br sur l'hexène-1 (10) en phase liquide, on obtient des quantités égales de bromo-2 et bromo-3 hexanes dues à la formation intermédiaire d'hexène-2.

$$Br^\circ + CH_2=CH-(CH_2)_3CH_3 \rightleftharpoons CH_2=CH-\overset{\circ}{C}H-(CH_2)_2CH_3 \quad + H\text{-}Br$$

$$\updownarrow$$

$$Br^\circ + CH_3-CH=CH-(CH_2)_2CH_3 \rightleftharpoons \overset{\circ}{C}H_2-CH=CH-(CH_2)_2CH_3$$

$$CH_3-CH=CH-(CH_2)_2CH_3 \xrightarrow[H\text{-}Br]{h\nu} \begin{matrix} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH_2-C_3H_7 \\ CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{CH}-C_3H_7 \end{matrix}$$

Enfin une certaine quantité d'oléfine peut être consommée par addition d'un radical provenant de l'amorceur chimique ; nous parlerons de ce phénomène plus loin.

Toutes ces réactions "parasites", y compris la télomérisation, contribuent à diminuer la quantité de produit d'addition 1/1 que l'on désire obtenir.

II. GENERALITES SUR LES CONDITIONS RÉACTIONNELLES

Nous avons cherché par la mise au point des conditions réactionnelles à obtenir les adduits 1-1 avec le meilleur rendement possible.

A- Proportions relatives : oléfine/réactif

Au niveau de l'étape de transfert, le radical intermédiaire a plusieurs possibilités réactionnelles, en particulier :

$$A\text{-}CH_2\overset{\circ}{C}H\text{-}R + A\text{-}B \longrightarrow A\text{-}CH_2\text{-}\underset{B}{\underset{|}{C}}H\text{-}R + A^{\circ} \qquad [3]$$

$$A\text{-}CH_2\text{-}\overset{\circ}{C}H\text{-}R + CH_2{=}CH\text{-}R \longrightarrow A\text{-}CH_2\text{-}\underset{R}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}\overset{\circ}{C}H\text{-}R \qquad [2'']$$

Pour favoriser [3] par rapport à [2''] la concentration de A-B par rapport à l'oléfine devra être importante.

Compte tenu des données de la littérature (11) (12) (13) et de nos expériences préliminaires, nous avons estimé raisonnable d'utiliser un rapport de concentration molaire réactif/oléfine de 10/1.

Une plus grande dilution rend difficile l'étude du mélange réactionnel quand les produits formés peu stables thermiquement ne permettent pas l'élimination de l'excès du réactif par distillation.

B- Proportions relatives amorceur/oléfine

La concentration en amorceur doit être faible si l'on veut rendre négligeable la quantité de produits de réaction entre les radicaux amorceurs et le substrat éthylénique ; mais par ailleurs, comme nous le verrons par la suite, la vitesse globale d'addition est liée à la concentration en amorceur et on est souvent tenté d'augmenter cette concentration. On adopte en général un compromis entre ces deux situations contradictoires et le rapport des concentrations

amorceur/oléfine les plus usuellement utilisées est au minimum de 1/10 (12) (14) (15). C'est dans cette zone de concentrations relatives que nous avons fait nos expériences. Nous avons utilisé un rapport molaire 1,6/10. Dans le cas du peroxyde de benzoyle, la réaction d'addition sur la double liaison des radicaux benzoyloxy est pratiquement négligeable.

C- Choix de la température de réaction

Compte tenu de la relation entre la structure d'un amorceur chimique et sa vitesse de décomposition (donc de production de radicaux libres), le choix de la nature de cet amorceur impose pratiquement un intervalle de température pour lequel la vitesse de l'homolyse thermique de l'amorceur est compatible avec la vitesse de la réaction d'addition radicalaire à effectuer.

En effet une élévation de température augmente la concentration instantanée en radicaux amorceurs et accélère, de ce fait, la vitesse globale de la réaction, comme le ferait une augmentation de la concentration en amorceur. Il est donc nécessaire de trouver un compromis, pour un amorceur donné, entre sa concentration, sa vitesse de décomposition dans le milieu considéré et la température d'utilisation.

Nous avons choisi le peroxyde de benzoyle comme amorceur parce qu'il convenait aussi bien aux réactions d'addition des réactifs chlorés que des réactifs bromés. Il conduit aux radicaux benzoyloxy stables dans le milieu réactionnel, qui amorcent la chaîne soit par une réaction de transfert, soit par une addition sur la double liaison ; dans le cas d'addition, il est facile de mettre en évidence la formation de benzoates.

Avec les réactifs chlorés, dans les synthèses préparatives nous avons de préférence utilisé le peroxyde de t.butyle ; nous pouvions alors opérer vers 140° et la réaction est plus rapide. Dans ce cas nous savons que l'amorçage se fait par les radicaux t-butoxy $(CH_3)_3C\text{-}O^\circ$ résultant de la simple homolyse du peroxyde de t-butyle mais également par les radicaux CH_3° provenant de la β-scission

$$(CH_3)_3\,C\overset{\circ}{O} \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + \overset{\circ}{C}H_3$$

car nous avons mis en évidence dans le mélange réactionnel la présence de méthane, acétone et alcool t-butylique.

D- Mode opératoire

Pour les préparations synthétiques d'adduit, on ajoute au fur et à mesure de la réaction, le mélange oléfine, amorceur dilué dans un quart du réactif, au reste de ce dernier porté à la température de la réaction. Les concentrations instantanées réelles de l'amorceur et de l'oléfine sont ainsi beaucoup plus faibles que celles calculées d'après les rapports molaires. La réaction a lieu soit à ébullition du réactif, soit sous atmosphère d'azote.

III. ETUDE DES PRODUITS FORMES PAR ADDITION RADICALAIRE DE CHLORO- ET DE BROMO-ESTERS SUR DES COMPOSES INSATURES

Tout au long de ce travail, nous nous sommes intéressés surtout au problème de réactivité des halogénoesters sur les doubles liaisons éthyléniques et pour ce faire nous avons donc étudié la vitesse globale de la réaction et le rendement en produits d'addition 1-1, sans nous astreindre à séparer toujours les diastéréoisomères.

A- Adduits 1-1

Les adduits 1-1 sont formés dans l'étape de propagation de chaîne

$$A^\circ + \rangle C{=}C \langle \longrightarrow A\text{-}\overset{|}{C}\text{-}\overset{\circ}{C}\text{-} \qquad [2]$$

$$A\text{-}\overset{|}{C}\text{-}\overset{\circ}{C}\text{-} + A\text{-}B \longrightarrow A\text{-}\overset{|}{C}\text{-}\underset{B}{\overset{|}{C}}\text{-} + A^\circ \qquad [3]$$

où A-B représente l'halogénoester.

On a trouvé que, dans la réaction de transfert [3] c'est l'atome de brome qui est arraché, dans le cas des bromoesters : $Br\text{-}CH_2\text{-}CO_2CH_3$ et $Br\text{-}CH\text{-}CH_3\text{-}CO_2CH_3$; par addition sur les oléfines, nous obtenons donc des α-bromoesters identifiés pour la plupart sous forme de lactones.

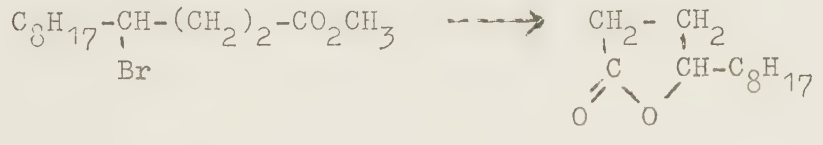
Dans le cas des chloroesters suivants : $ClCH_2\text{-}CO_2\text{-}CH_3$, $ClCH\text{-}(CH_3)\text{-}CO_2\text{-}CH_3$, $Cl_2CH\text{-}CO_2\text{-}CH_3$ la réaction de transfert [3] se fait par rupture C-H ; par addition sur les oléfines, nous obtenons des α-chloro-esters.

Avec le trichloroacétate de méthyle $Cl_3\text{-}C\text{-}CO_2CH_3$ et le dichloropropionate de méthyle $Cl_2C\text{-}CH_3\text{-}CO_2CH_3$ le transfert [3] se fait par rupture C-Cl et nous obtenons par addition sur les oléfines des esters α, α chlorés. Ces adduits 1-1 sont décrits dans les tableaux I à IV.

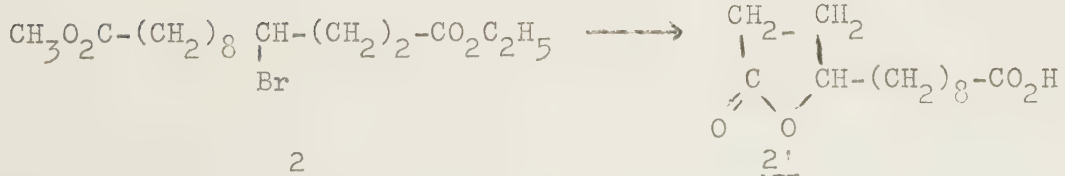
1) Produits d'addition obtenus à partir de bromoacétates

Le mélange réactionnel obtenu avec les oléfines terminales : décène-1 et undecylenate de méthyle contient, outre l'adduit 1-1, 15 à 20 % d'un mélange de télomères, que nous n'avons pas analysés, et des traces de produits secondaires, parmi lesquels nous avons mis en évidence des benzoates (1 à 2 %) formés par addition des radicaux amorceurs : $C_6H_5CO_2^\circ$ sur la double liaison

Nous n'avons pas isolé directement les adduits 1-1 mais après saponification du mélange réactionnel nous avons isolé et identifié les lactones correspondantes :



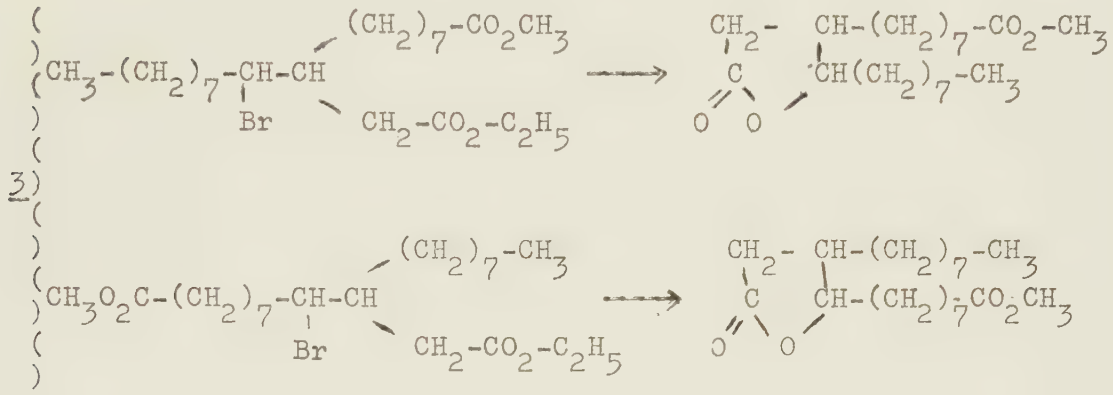
1 1'



2 2'

Le mélange réactionnel obtenu à partir de l'oléate de méthyle est complexe ; les télomères et benzoates en forment la majorité. Nous avons isolé un mélange de lactones sans pouvoir les distinguer entre elles. Le mélange doit correspondre :

- aux adduits isomères de position :



Chaque isomère de position doit être constitué par un mélange des deux diastéréoisomères threo et erythro qui doivent conduire respectivement aux lactones cis et trans. L'adduit 1/1 isolé est donc certainement un mélange de 4 isomères.

TABLEAU I

Réactif A-B = $Br\text{-}CH_2CO_2CH_3(C_2H_5)$ $\quad A^{\circ} = {}^{\cdot}CH_2\text{-}CO_2CH_3(C_2H_5)$

Oléfine	Adduit 1/1		Rdt*
$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3$	$C_8H_{17}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_2CH_3$	1	80 %
$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_8\text{-}CO_2CH_3$	$CH_3O_2C\text{-}(CH_2)_8\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_2C_2H_5$	2	75 %
$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7CO_2CH_3$	$CH_3\text{-}(CH_2)_7\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}CH(\text{-}(CH_2)_7\text{-}CO_2CH_3)\text{-}CH_2CO_2C_2H_5$; $CH_3O_2C\text{-}(CH_2)_7\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}CH(\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5$	3**	10 %

Amorceur : peroxyde de benzoyle

Température : 90°

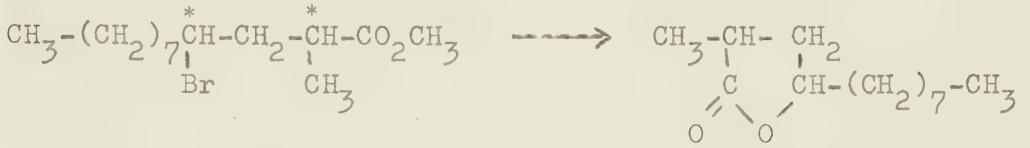
Atmosphère : N_2

* Rendement calculé par rapport à l'oléfine

**Chaque isomère de position est constitué d'un mélange de diastéréoisomères threo et erythro.

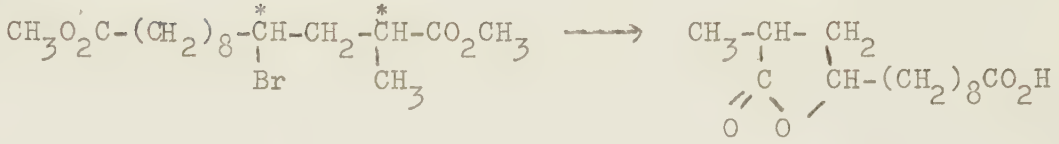
2) Produits d'addition obtenus à partir de bromopropionate de méthyle

a. Par saponification des mélanges réactionnels obtenus respectivement avec le decène-1 et l'undecylenate de méthyle, nous avons isolé et identifié les lactones correspondant aux adduits 1/1 formés au cours de la réaction, avec des rendements de l'ordre de 80 à 85 %, le reste étant pratiquement constitué par les télomères.



4 4'

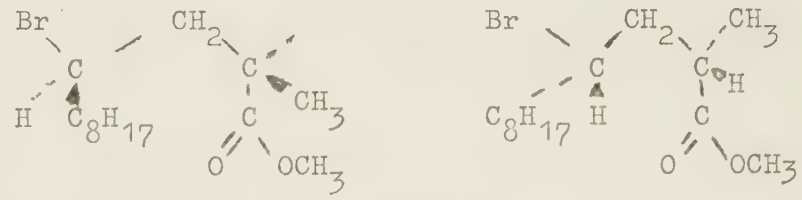
de même :



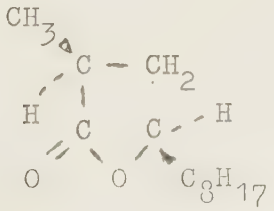
5 5'

Dans chaque cas, l'adduit 1/1 formé possède deux carbones asymétriques, il doit donc être constitué d'un mélange de quatre stéréoisomères : antipodes optiques et diastéréoisomères deux à deux.

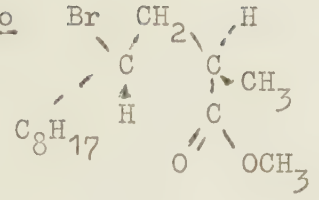
les isomères thréo

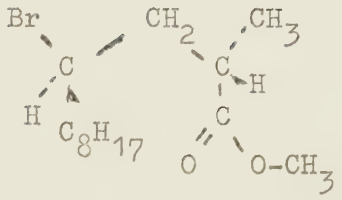


doivent par saponification conduire à la lactone cis :

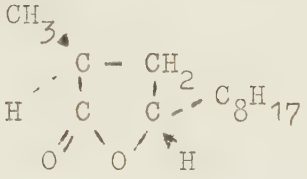


les isomères erythro





doivent conduire à la lactone trans :



Nous n'avons pu préciser l'isomèrie géométrique cis, ou trans, des lactones obtenues. Nous ne pouvons pas distinguer entre deux cas possibles :

- les lactones cis et trans ne présentent pas de différences de polarité suffisantes pour être distinguées en CPG et le mélange apparaît comme un seul composé ;
- nous avons eu épimérisation en milieu acide du centre carboné en γ et nous n'avons obtenu qu'une seule des deux formes.

b. Par addition de bromo-propionate de méthyle, sur l'heptène-1 : $CH_2=CH-(CH_2)_4-CH_3$, nous avons pu identifier directement les adduits 1/1 formés et mettre en évidence par CPG les deux groupes de diastéréoisomères erythro et thréo.

Les deux diastéréoisomères se forment en proportions égales ; en effet dans la séquence :

[2] $CH_3O_2C-\overset{\circ}{C}H(CH_3) + CH_2 = CH-R \longrightarrow CH_3O_2C-CH(CH_3)-CH_2\overset{\circ}{C}H-R$

[3] $CH_3O_2C-CH(CH_3)-CH_2-\overset{\circ}{C}H-R + Br-CH(CH_3)-CO_2CH_3 \longrightarrow CH_3O_2C-CH(CH_3)-CH_2-CH(Br)-R + \overset{\circ}{C}H(CH_3)-CO_2CH_3$

Seule la réaction de transfert [3] pourrait donner lieu à induction asymétrique. Avec les modèles étudiés, il y a tout lieu de penser que cette réaction conduira aux deux diastéréoisomères en quantités égales.

Par saponification du mélange des diastéréoisomères nous avons obtenu un seul produit lactonique, sans distinguer s'il s'agit d'un mélange non fractionné des lactones cis et trans, ou s'il s'agit d'une forme pure.

TABLEAU II

Réactif A-B = $Br-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO_2CH_3$ $\qquad$ $A^\circ = \overset{\circ}{\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-CO_2CH_3$

Oléfine	Adduit 1/1**	Rdt*
$CH_2=CH-(CH_2)_4CH_3$	$C_5H_{11}-\overset{*}{\underset{Br}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\overset{*}{\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-CO_2CH_3$ 4	85 %
$CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_3$	$C_8H_{17}-\overset{*}{\underset{Br}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\overset{*}{\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-CO_2CH_3$ 5	85 %
$CH_2=CH-(CH_2)_8-CO_2CH_3$	$CH_3O_2C-(CH_2)_8-\overset{*}{\underset{Br}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\overset{*}{\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-CO_2CH_3$ 6	75 %

Amorceur : peroxyde de benzoyle. T° = 90°. Atmosphère = N2

* Rendement calculé par rapport à l'oléfine

**Les adduits 1/1 sont constitués d'un mélange de diastéréoisomères thréo et érythro.

3) Produits d'addition obtenus à partir des chloroacétate dichloroacétate et chloropropionate de méthyle

Avec une oléfine terminale $CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_3$ la réaction d'addition de ces réactifs donne lieu par rupture C-H à la formation d'esters aliphatiques α-chlorés : $CH_3-(CH_2)_9-\underset{Cl}{CH}-CO_2CH_3$ 9

avec $Cl-CH_2CO_2-CH_3$; $CH_3-(CH_2)_9C-Cl_2-CO_2CH_3$ 10 avec $Cl_2CH-CO_2-CH_3$; $CH_3-(CH_2)_9-C-ClCH_3-CO_2CH_3$ 11 avec $Cl-CH-(CH_3)\ CO_2-CH_3$

Le mélange réactionnel est constitué en majorité par l'adduit 1/1 attendu, que nous avons isolé et identifié par les méthodes courantes : CPG, RMN, IR.

Outre les télomères (30 %), le mélange réactionnel contient des produits minoritaires, de structure voisine de l'adduit 1/1, qui proviennent de réactions secondaires lors des étapes d'addition [2] et de transfert [3] et dont nous discuterons par la suite.

Avec l'oléate de méthyle, l'addition du chloroacétate d'éthyle donne lieu à deux adduits possibles, isomères de position et des isomères optiques, que nous n'avons pas distingués. Le mélange réactionnel dans ce cas est formé surtout de télomères.

4) Produits d'addition obtenus à partir des trichloroacétate et de dichloropropionate de méthyle

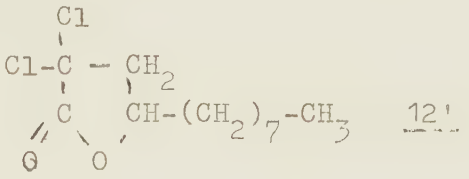
La réaction d'addition conduit par rupture C-Cl à la formation d'esters aliphatiques α, ϰ - chlorés. Par addition sur le décène-1 nous obtenons $CH_3-(CH_2)_7\ \underset{Cl}{CH}-CH_2\ CCl_2\ CO_2CH_3$ 12 avec le trichloroacétate

avec le dichloropropionate de méthyle, nous obtenons un mélange de deux diastéréoisomères en parties égales :

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{*}{\underset{Cl}{CH}}-CH_2-\overset{*}{\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}}-CO_2CH_3 \quad 13.$$

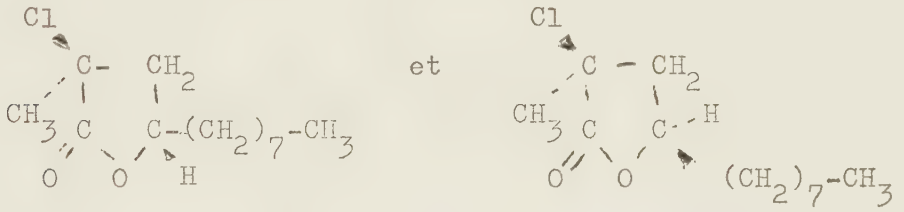
Outre les télomères (environ 25 %), les produits secondaires sont négligeables, nous avons donc uniquement isolé et identifié les adduits 1-1.

Par saponification, le γ-chloro, $\alpha\alpha'$-dichloro-laurate de méthyle 12 conduit à la lactone dichlorée correspondante :



12'

Par saponification du mélange des deux diastéréoisomères 13, nous avons obtenu un mélange de deux lactones isomères que nous avons pu isoler séparément. Il s'agit sans doute des deux lactones cis et trans :



Ces lactones donnent une même composition élémentaire, présentent des spectres IR identiques ; par contre on observe des différences dans les temps de rétention en CPG et dans les spectres RMN.

TABLEAU III

Réactif AB : $Cl\text{-}CH_2CO_2C_2H_5$ $\quad A^\circ = {}^{\bullet}CH(Cl)\text{-}CO_2C_2H_5$

Oléfine	Adduit 1/1	Rdt
$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_8\text{-}CO_2\text{-}CH_3$	$CH_3O_2C\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}CH(Cl)\text{-}CO_2C_2H_5$ 7	60 %
$CH_3\text{-}(CH_2)_7CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7CO_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_8CH(CH(Cl)CO_2C_2H_5)\text{-}(CH_2)_7\text{-}CO_2CH_3$ 8 $CH_3\text{-}O_2C\text{-}(CH_2)_8CH(CH(Cl)CO_2C_2H_5)\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3$	15 %

TABLEAU IV

Oléfine : Decène-1 = $CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_3$

Réactif	Adduit 1/1		Rdt
$H-\underset{Cl}{CH}-CO_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_9-\underset{Cl}{CH}-CO_2CH_3$	9	65 %
$H-\underset{Cl}{C}-CO_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_9-\underset{Cl}{C}-CO_2-CH_3$	10	50 %
$H-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CO_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_9-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CO_2-CH_3$	11	65 %
$Cl-\underset{Cl}{C}-CO_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_7-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{C}-CO_2CH_3$	12	~ 70 %
$Cl-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CO_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_7-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{Cl}{C}}-CO_2-CH_3$ *	13	~ 60 %

Amorceur : peroxyde de T.butyle

Réaction à Ebullition du mélange réactionnel (140-150°)

*L'adduit est constitué d'un mélange des diastéréoisomères thréo et érythro.

B- Produits secondaires

Nous avons vu que les produits secondaires formés par addition de bromoesters, et de trichloroacétate dichloropropionate de méthyle étaient négligeables.

Nous discuterons donc des cas suivants :

1) Chloroacétate, chloropropionate de méthyle

Les produits autres que l'adduit 1/1 sont vraiment minoritaires (1 à 5 %).

Nous avons mis en évidence :
- des produits d'addition "anti-Kharasch"
- des produits de rupture C-Cl.

a. Produits d'addition "Anti-Kharasch"

Nous prendrons pour exemple la réaction d'addition de $Cl\text{-}CH_2\text{-}CO_2CH_3$ sur le decène-1.

La réaction d'addition normale conduit à l'ester aliphatique linéaire α-chloré :

$$ClCH_2\text{-}CO_2Me + CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_9\underset{Cl}{CH}\text{-}CO_2CH_3 \quad 9$$

A côté de l'α-chlorolaurate de méthyle 9, on détecte, par CPG, 2 à 4 % d'un composé dont le comportement chromatographique laisse supposer qu'il s'agit d'un ester chloré, ramifié de même poids moléculaire.

Nous avons envisagé alors la possibilité d'addition de radical A° : $\overset{\circ}{C}HCl\text{-}CO_2CH_3$, sur le carbone anté-terminal (addition anti-Kharasch) (3) (4) (5) pour donner le produit :
$CH_3\text{-}(CH_2)_7\underset{CH_3Cl}{CH\text{-}CH}\text{-}CO_2CH_3$ 14.

Pour mettre en évidence la ramification de la chaîne carbonée, nous avons réduit par le couple Zn-Cu le mélange réactionnel pour transformer les dérivés chlorés en esters saturés correspondants :
L'adduit 1/1 9 se réduit en laurate de méthyle :
$CH_3\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}CO_2CH_3$ 15.

Le produit 14 doit être réduit en méthyl-3-undécanoate de méthyle $CH_3-(CH_2)_7-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CO_2CH_3$ 16.

Par analyse CPG sur phase polaire et non polaire, on détecte effectivement, dans le mélange réduit, le laurate de méthyle en majorité (98 %) et environ 2 % d'un composé qui du point de vue chromatographique peut être le méthyl-3 undécanoate de méthyle.

Nous avons alors comparé les produits de réaction obtenus par addition de $ClCH_2-CO_2-CH_3$ sur l'heptène-1 : $CH_2= CH-(CH_2)_4-CH_3$ et l'heptène-2 : $CH_3-CH=CH-(CH_2)_3-CH_3$ et leurs produits de réduction par le couple Zn-Cu.

Sur heptène-1 nous obtenons l'α-chlorononanoate de méthyle : $CH_3-(CH_2)_6-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3$ et 2 à 3 % de chloro-2 méthyl-3 octanoate de méthyle : $CH_3-(CH_2)_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3$

Sur heptène-2, nous obtenons le mélange des deux isomères de position : $CH_3-(CH_2)_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3$ et

$CH_3-(CH_2)_4-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3$ (les diastéréoisomères ne sont pas séparés).

Nous avons vérifié par CPG que le produit minoritaire obtenu dans la réaction avec l'heptène-1 était identique à l'un des deux produits de la réaction sur heptène-2. Nous avons vérifié qu'il en était de même pour les produits de réduction par le couple Zn-Cu.

Dans le cas de la réaction d'addition du chloro-2 propionate de méthyle, le produit correspondant à une addition anti-Kharasch se trouve à l'état de traces (1 %).

Nous pouvons donc considérer comme négligeable dans l'étape d'addition, la réaction conduisant au radical intermédiaire primaire (addition "anti-Kharasch").

b) Produits de rupture C-Cl

L'étude en CPG du mélange réactionnel des produits d'addition des chloroacétate et chloropropionate de méthyle sur le decène-1 a permis de détecter respectivement des traces (1 à 2 %) de laurate 15 et de méthyl-2 laurate de méthyle 16.

La formation de ces produits peut s'expliquer par les mécanismes suivants :

Prenons, pour exemple, la réaction d'addition de $ClCH_2CO_2CH_3$ sur $CH_2=CH-(CH_2)_7-CH_3$.

La formation de laurate de méthyle 15 ne peut s'expliquer que par l'addition d'un radical A° non chloré : $\overset{\circ}{C}H_2-CO_2CH_3$.

Pour former ce radical, il faut une réaction de transfert [3'] provoquant une rupture C-Cl.

$$[3'] \quad C_8H_{17}\overset{\circ}{C}H-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CO_2CH_3 + Cl-CH_2-CO_2CH_3 \longrightarrow$$

$$C_8H_{17}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CO_2CH_3 + \overset{\circ}{C}H_2CO_2CH_3$$

17

On a ensuite l'étape d'addition[2'] du radical $\overset{\circ}{C}H_2CO_2CH_3$ suivie d'une étape de transfert [3] normale.

$$[2'] \quad C_8H_{17}CH = CH_2 + \overset{\circ}{C}H_2-CO_2-CH_3 \longrightarrow C_8H_{17}\overset{\circ}{C}H-(CH_2)_2CO_2CH_3$$

$$[3] \quad C_8H_{17}\overset{\circ}{C}H-(CH_2)_2CO_2CH_3 + H-CHCl-CO_2CH_3 \longrightarrow$$

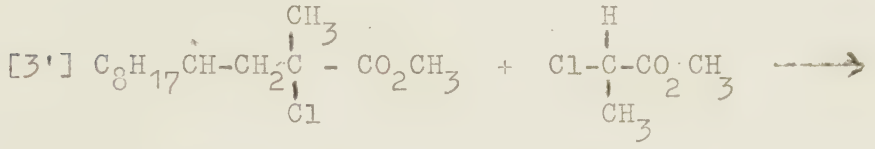
$$CH_3-(CH_2)_{10}-CO_2CH_3 + \overset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\cdot C}}H-CO_2CH_3$$

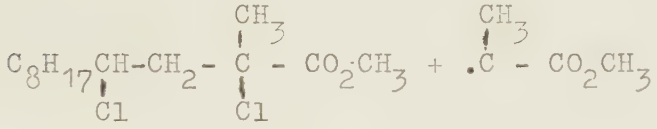
15

Par conséquent il doit se former, en quantités égales, les esters aliphatiques 15 et α, ω - dichlorés 17.

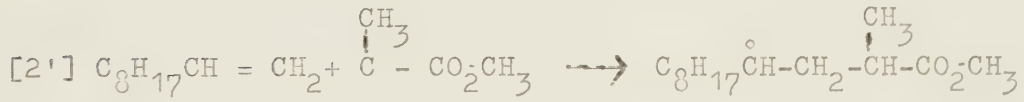
Le dosage du chlore en X dans le produit réactionnel dont on a éliminé les télomères et l'excès de réactif, correspond à une proportion en composé 17 de 1 à 2 % ; en CPG deux pics de l'ordre de 1 % chacun correspondent aux deux diastéréoisomères 17. Ces deux pics se retrouvent dans les produits d'addition de $Cl_2CH\text{-}CO_2CH_3$ sur le décène-1 et ont été analysés dans ce cas (16).

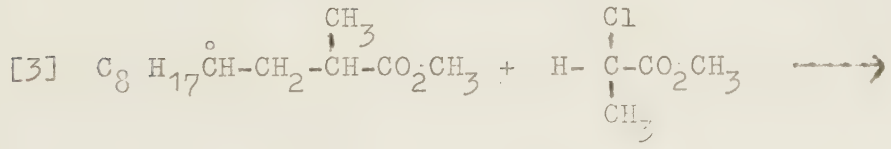
Dans le cas de la réaction d'addition de $ClCHCH_3\text{-}CO_2CH_3$ sur le décène-1, nous pouvons écrire les mêmes étapes :

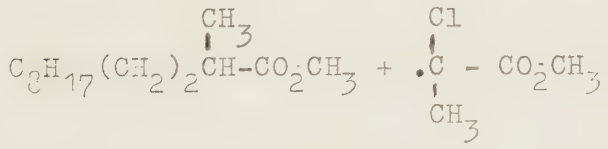




18







16

Dans ce cas encore, le mélange des deux diastéréoisomères 18 a été identifié par analogie avec les produits obtenus par addition de dichloropropionate de méthyle sur le decène-1.

2) Dichloroacétate de méthyle

Létude des produits d'addition du dichloroacétate de méthyle sur le decène-1 a fait l'objet d'une étude séparée au laboratoire et a été publiée (16). Nous en rappelons les résultats :

Dans la réaction de transfert, il y a compétition entre rupture C-H [3] et rupture C-Cl [3'] selon les mécanismes déjà décrits. Les différences sont d'ordre quantitatif. Pour les deux premiers réactifs cités, les produits dus à une rupture C-Cl existent à l'état de traces. Pour le dichloroacétate de méthyle la rupture C-Cl intervient dans une proportion de 10 % environ par rapport à la rupture C-H.

Nous avons analysé les produits suivants :

a. l'addition sur l'oléfine du radical A° : $\dot{C}\text{-}Cl_2CO_2CH_3$, obtenu par rupture C-H , suivie d'un transfert normal [3] donne l'adduit 1/1 :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_9\text{-}C\,Cl_2CO_2CH_3 \qquad 10$$

suivie d'un transfert [3'] donne :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}\underset{Cl}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}\text{-}CO_2CH_3 \qquad 12$$

le produit 12 est identique à celui obtenu par addition de trichloroacétate de méthyle.

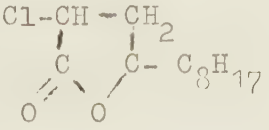
b. l'addition sur l'oléfine du radical $A^{\circ} = {}^{\bullet}\overset{Cl}{CH}CO_2CH_3$ obtenu par rupture C-Cl, suivie d'un transfert normal [3] donne :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_9\text{-}CHCl\text{-}CO_2CH_3 \qquad 9$$

suivie d'un transfert [3'] donne :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}\underset{Cl}{CH}\text{-}CH_2\underset{Cl}{CH}\text{-}CO_2CH_3 \qquad 17$$

Le produit 17 est constitué d'un mélange de deux diastéréoisomères séparés en CPG ; signalons que par saponification nous n'avons jamais obtenu la lactone correspondante :



mais un mélange de produits éthyléniques partiellement chlorés.

Du point de vue quantitatif, les divers adduits obtenus se trouvent dans les rapports suivants :

$$\frac{\text{monochlorolaurate de méthyle } 9}{\text{dichlorolaurate de méthyle } 10} = \frac{1}{5} \text{ (environ)}$$

$$\frac{\text{X chloro, } \alpha \text{ chlorolaurate de méthyle } 17}{\text{monochlorolaurate de méthyle } 9} = \frac{1}{10} \text{ (environ)}$$

$$\frac{\text{X chloro, } \alpha\alpha' \text{ dichlorolaurate de méthyle } 12}{\text{dichlorolaurate de méthyle } 10} = \frac{1}{10} \text{ (environ)}$$

Du point de vue cinétique, nous verrons que le radical $\cdot CH(Cl)CO_2-CH_3$ s'additionne environ deux fois plus vite que le radical $\cdot C(Cl)_2-CO_2CH_3$, ce qui explique les proportions relatives des produits 9 et 10.

IV. DISCUSSION

Dans le cas des deux réactifs monochlorés $Cl-CH_2-CO_2-CH_3$ et $Cl-CH-(CH_3)-CO_2CH_3$, la rupture C-Cl est possible mais se fait dans une très faible proportion par rapport à la rupture C-H.

Expérimentalement, on constate que la réaction de transfert sur un halogénoester, c'est-à-dire l'arrachement d'un atome par un radical, se fait de façon différente selon que l'on a un bromoester :

$$R^\circ + Br-CH_2-CO_2-CH_3 \longrightarrow R-Br + \overset{\circ}{C}H_2-CO_2CH_3$$

ou un chloroester :

$$R^\circ + H-CHCl-CO_2-CH_3 \longrightarrow R-H + \overset{Cl}{\underset{|}{\cdot CH}}-CO_2CH_3$$

Dans le cas des hydrocarbures, la rupture préférentielle de C-Br par rapport à C-H s'explique sans ambiguïté, par la valeur beaucoup plus faible de l'énergie de dissociation de la liaison C-Br. On a en effet :

$$D\ (R-CH_2-Br) = 67\ K\ cal/Mole$$

$$D\ (R-CH_2-H) = 98\ K\ cal/Mole \quad (17)$$

pour les hydrocarbures chlorés, c'est la liaison dont l'énergie de dissociation est la plus forte qui est rompue :

$$D\ (R-CH_2-Cl) = 80\ K\ cal/Mole.$$

Dans notre cas, la présence d'une fonction ester apportant à chaque réactif une énergie de stabilisation (environ 6 K cal/Mole) ne modifie pas les faits.

Le calcul des chaleurs de réaction pour les deux systèmes considérés, en faisant la différence des énergies de dissociation des liaisons formées et rompues est en faveur d'un transfert d'hydrogène :

$$R^\circ + H-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3 \longrightarrow RH + \overset{Cl}{\underset{|}{\cdot CH}}-CO_2CH_3 \quad Q = 98-88 = 10\ K\ cal$$

$$R^\circ + Cl-CH_2-CO_2CH_3 \longrightarrow RCl + \overset{\circ}{C}H_2CO_2CH_3 \quad Q = 80-74 = 6\ K\ cal.$$

(Pour ce calcul, nous avons pris 4 K cal/Mole comme énergie de stabilisation apportée par un Cl (18) et admis que les énergies de stabilisation de la fonction ester et de l'atome de chlore sont additives).

On doit cependant considérer avec beaucoup de prudence ces valeurs numériques étant donné la précision de détermination des énergies de dissociation de liaison et des énergies de stabilisation apportées par diverses fonctions à un radical libre. De plus le calcul ne tient pas compte de la nature du radical R° ni de la structure électronique de l'atome arraché.

En l'absence de raisonnement plus élaboré, l'arrachement préférentiel de l'atome d'hydrogène sur un composé chloré peut s'expliquer comme dans le cas des hydrocarbures par la stabilité du radical formé.

$$R^\circ + \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ CH\text{-}R \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow RH + R\text{-}\overset{Cl}{\underset{\cdot}{C}}H$$

stabilité due à l'interaction entre l'électron célibataire et les électrons p non liants du Cl (19).

Certains auteurs (20) (21) et (22) ont signalé la possibilité de rupture C-Cl quand on opère à température élevée.

Pour notre part, nous avons constaté que la rupture C-Cl, tout en restant minoritaire, semble relativement plus importante avec le réactif : $ClCHCH_3CO_2CH_3$ par rapport à $ClCH_2CO_2CH_3$: la quantité de méthyl-2 laurate de méthyle 16 est de l'ordre de 3 %, celle de laurate de méthyle 15 plutôt de 1 %. Ceci peut être dû aux stabilités différentes des radicaux formés dans les réactions de transfert [3'] par rupture C-Cl.

D'autre part, à partir du radical intermédiaire formé dans l'étape d'addition [2'] : $C_8H_{17}\overset{\circ}{C}H\text{-}(CH_2)_2CO_2CH_3$, nous n'avons pas observé de transfert [3'] sur le chlore qui conduirait à un ester χ-chloré $C_8H_{17}\underset{Cl}{CH}\text{-}(CH_2)_2CO_2CH_3$. Il est probable que cet ester devrait exister à des concentrations difficiles à déceler, mais on peut également supposer que le transfert [3'] sur le chlore dépend de la nature du radical intermédiaire qui attaque.

Si la réaction de transfert dépend de facteurs polaires, un radical intermédiaire électroattracteur favorise la compétition entre rupture C-Cl et rupture C-H.

Dans le cas du dichloroacétate, nous pouvons expliquer l'importance de la réaction [3'] par le fait que le radical formé : $\overset{\circ}{C}H(Cl)-CO_2CH_3$ est encore stabilisé par interaction entre l'électron célibataire et les électrons p du chlore (19) ; et également par le fait que le radical intermédiaire, toujours chloré en β du site radicalaire favorise dans l'état de transition le développement de charges partielles qui rendent possible la compétition entre rupture C-H et rupture C-Cl.

Dans le cas d'un radical hydrocarboné R°, le développement des charges partielles et la stabilisation de radical formé favorise la rupture C-H°.

$R^{\delta-} \cdots H \cdots \overset{\delta-}{C}(Cl)(Cl)-CO_2CH_3$ est plus favorable que

$R^{\delta+} \cdots Cl \cdots \overset{\delta-}{C}(H)(Cl)-CO_2CH_3$.

Dans le cas du dichloroacétate l'existence d'un Cl en β du site radicalaire diminue le développement de la charge positive dans l'état de transition sur $R-\overset{\circ}{C}H-CH(Cl)-CO_2CH_3$ et permet la compétition entre

$R-\overset{\circ}{C}H-CH(Cl)-CO_2CH_3 \cdots H \cdots \overset{\delta-}{C}(Cl)(Cl)-CO_2CH_3$

et $R-\overset{\circ}{C}H-CH(Cl)-CO_2CH_3 \cdots Cl \cdots \overset{\delta-}{C}(H)(Cl)-CO_2CH_3$

puisque : $\delta' < \delta$

Dans la compétition entre rupture C-H et C-Cl, outre les facteurs énergétiques tenant compte des chaleurs de réaction et énergies de stabilisation, interviennent des facteurs d'ordre polaire.

V. PARTIE EXPERIMENTALE

A- Réactifs et produits de synthèse

Les réactifs chloroacétate, chloro-2 propionate de méthyle, bromo-2 propionate de méthyle, bromoacétate, undecylenate de méthyle ont été préparés à partir des acides purs commerciaux, distillés et vérifiés en CPG (pureté supérieure à 99 %).

L'heptène-1 et le décène-1 sont des produits commerciaux purs.

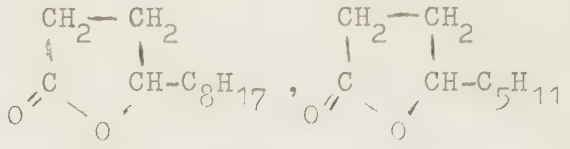
L'oléate a été préparé au laboratoire selon les techniques habituelles, pureté 99 % (CPG).

Les amorceurs : le peroxyde de tertiobutyle est un produit commercial pur ; le peroxyde de benzoyle commercial est recristallisé dans un mélange méthanol-chloroforme.

Nous avons préparé, purifié par distillation et chromatographie sur colonne et silice et analysé, les témoins suivants :

- les benzoates d'heptyle, de décyle, d'hydroxy-11 undecanoate et d'hydroxy-(9 ou 10) octadecanoate de méthyle sont obtenus par réaction du chlorure de benzoyle sur les alcools correspondants en solution dans la pyridine : spectre UV dans le cyclohexane M = 13.000 (231 mμ) IR et grandeurs de rétention CPG ;

- le chloro-2 laurate de méthyle est obtenu par action de chlorure de thionyle sur l'α-hydroxylaurate de méthyle : dosage par saponification "sélective", IR, dosage de chlore, grandeurs de rétention CPG.

- les lactones témoins :  ,

sont préparées par addition des alcools correspondants sur l'acrylate de méthyle en présence de peroxyde de t.butyle comme amorceur radicalaire (23).

B- Méthodes analytiques

Dosage d'halogène : combustion "Schöniger" et dosage des sels d'argent.

- Saponification "sélective"

Une étude des vitesses relatives de saponification et de substitution nucléophile du chlore selon sa position par rapport à la fonction ester a permis de mettre au point des conditions de dosage telles que pour un ester α-chloré il y ait saponification totale de la fonction ester sans départ de chlore :

Saponification 1/2 heure à 40° par KOH éthanolique 0,5 N (2 fois la quantité stoechiométrique). Dosage de l'excès de KOH par NO_3H titré, extraction du produit organique à l'éther, vérification par dosage des sels d'argent sur les eaux d'épuisement qu'il n'y a pas départ de chlore.

Signalons qu'avec les esters, α, γ-dichlorés il y a attaque du chlore en γ dans ces conditions.

- Réduction par le couple Zn-Cu

Préparation du couple Zn-Cu selon HENNION et SHEEHAN (24). Adaptation de la méthode d'UCCIANI (25) :

Le couple (1 at. Zn par Cl ou Br à réduire) est mis en suspension dans le méthanol (10 cm^3/g de produit à réduire) à ébullition ; on ajoute le produit à réduire en solution dans un minimum de méthanol goutte à goutte et laissé sous reflux pendant 3 heures ; on ajoute alors une même quantité de couple Zn-Cu. Après 3 h. on dilue à l'eau, traite à HCl 5 N et extrait à l'éther.

Dans ces conditions pour les esters α-chlorés la réduction est quantitative, pour les esters γ-bromés, à côté de l'ester linéaire de réduction, on obtient toujours une petite quantité de lactone.

C- Modes opératoires

1) Préparation des adduits chlorés

Exemple : Dans un ballon de 100 cm3, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on porte à ébullition 40,6 de chloroacétate de méthyle (3/8 de mole) ; on additionne goutte à goutte pendant 2 heures un mélange de : 13,6 g de chloroacétate de méthyle (1/8 de mole), 3,5 g de decène (0,025 mole) et 0,6 de peroxyde de tertiobutyle (0,004 mole). On laisse en ébullition pendant 6 heures. On distille l'excès de réactif sous 15 mm Hg, quand la température du ballon de distillation atteint 80-90° on laisse refroidir et distille le résidu sous 0,2-0,4 mm. On récupère ainsi un mélange réactionnel débarrassé des télomères et contenant 95 % d'α-chloro laurate de méthyle. Une chromatographie sur colonne de silice purifie le produit.

2) Préparation des adduits bromés

Exemple : Dans un récipient à fond plat muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un tube permettant un barbottage d'azote on introduit 115 g de bromoacétate de méthyle (3/8 de mole) et 1 g de decène-1 ; le récipient est plongé dans un bain thermostaté à 90° ; on additionne goutte à goutte pendant 1 h. un mélange de 38 g de bromoacétate de méthyle (1/8 de mole), 6 g de decène-1 (total : 0,05 mole), 0,970 g de peroxyde de benzoyle (total : 0,004 mole) ; on agite pendant encore 1 h. sous atmosphère d'azote.

L'excès de bromoacétate de méthyle est ensuite distillé sous pression réduite (environ 10 mm Hg) sans que la température du ballon de distillation dépasse 60-70°.

Transformation en lactone

Les dérivés α-bromés ont tendance à se décomposer thermiquement en un mélange d'esters β,γ et γ,δ éthyléniques et de lactone correspondante. Nous avons préféré les identifier sous forme lactonique par saponification quantitative du mélange réactionnel.

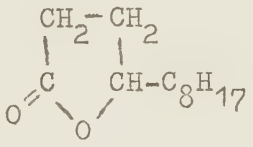
Le mélange réactionnel obtenu après élimination du réactif (17 à 18 g) est lavé avec une solution aqueuse de carbonate de soude à 1 % pour éliminer l'acide benzoïque dû à l'amorceur ; on traite ensuite avec une solution normale de potasse hydroalcoolique (100 ml) à ébullition pendant une nuit ; après extraction au diéthyléther, le produit est distillé sous pression réduite (0,2 - 0,4 mm) pour éliminer les télomères. On purifie ensuite par chromatographie sur colonne de silice.

D- Identification

- Tableau I

Les adduits 1/1 : 1, 2, 3 ont été identifiés sous forme de lactones correspondantes : 1', 2', 3'.

LACTONE 1'



- CPG : *LEC (EGSSX) = 19,7
(Apiezon) = 19,85

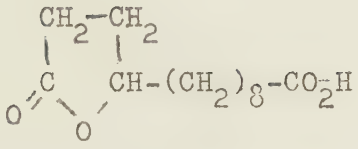
Infra-Rouge : ν (c=O) (CCl_4) = 1770 cm^{-1} (26)

L'Homologue inférieure (γ caprolactone) a été préparée et identifiée par KHARASCH (11).

---

*LEC : longueur équivalente de chaîne : nombre réel positif qui définit le volume de rétention d'un composé inconnu par rapport aux volumes de rétention des esters méthyliques d'acides aliphatiques linéaires saturés.

LACTONE 2'

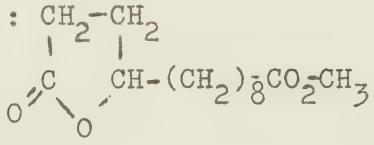


F) 70-71°

Indice d'acide 230 Calc. = 232

Saponification 462 Calc. = 464

Préparation de la lactone ester :



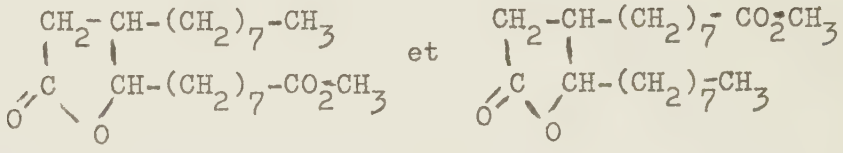
CPG LEC (EGSSX) = 30,2

(Apiezon) = 31

Infra-rouge : ν (C = O) (CCl_4) = 1780 cm^{-1}

1740 cm^{-1} (26)

LACTONES 3'



CPG. LEC (SE 30) = 24

Infra-rouge : ν (C = O) (CCl_4) : 1785 cm^{-1}

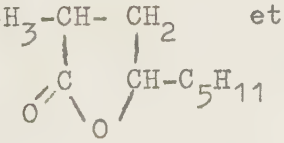
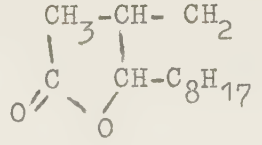
1740 cm^{-1} (26)

Saponification : 336. Calc. 317.

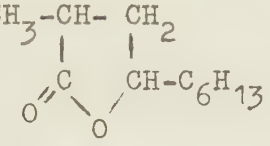
Tableau II

Les adduits 1/1 : 4, 5, 6 ont été identifiés sous forme des lactones correspondantes : 4', 5' et 6'.

Les lactones 4' et 5' sont deux lactones homologues :

4'  et 5' 

L'homologue α-méthyl- χ -caprolactone a été préparée et identifiée par KHARASCH (11) :



LACTONE 5'

CPG. LEC (EGSSX) = 18,9

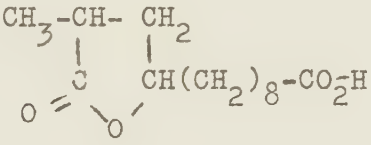
(Apiezon) 19,05

Infra-rouge ν (C = O) (CCl_4) 1170 cm^{-1}

(C-CH_3= (CCl_4) 1375 cm^{-1} (26)

Spectre RMN conforme à la structure du produit.

LACTONE 6'

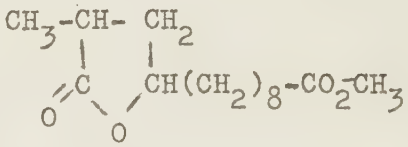


F = 64-66°

Indice d'acide : 218 Calc. = 218

Saponification : 430 " 436

Préparation de la lactone ester :



CPG.LEC (EGSSX) = 29,4

(Apiezon) = 28,9

Infra-rouge : ν (C = O) (CCl_4) = 1780 cm^{-1}

1740 cm^{-1}

ν (C-CH_3) = 1380 cm^{-1}

Spectre RMN conforme à la structure du produit.

Tableau III

PRODUIT 7 : $CH_3O_2C-(CH_2)_{10}-\underset{Cl}{CH}-CO_2C_2H_5$

CPG : LEC (SE 52) = 18,72

Infra-rouge ν (C = O) (CCl_4) = 1750 cm^{-1} (26)

Dosage de chlore : 11 % Calc. = 1:,1 %

Saponification "sélective" : 340. Calc. = 350

(Saponification de $-CO_2C_2H_5$ sans toucher à Cl)

Préparation de diacide : $HO_2C-(CH_2)_{10}-\underset{Cl}{CH}-CO_2H$

F = 93-94°

Préparation du diester méthylique $CH_3O_2C-(CH_2)_{10}-\underset{Cl}{CH}-CO_2CH_3$

CPG. LEC (SE 52) = 18,2

RMN conforme à la structure du produit.

PRODUIT 8 : Mélange de $CH_3-(CH_2)_8-CH(CH(Cl)CO_2C_2H_5)-(CH_2)_7-CO_2CH_3$

et $CH_3-(CH_2)_7-CH(CH(Cl)CO_2C_2H_5)-(CH_2)_8-CO_2CH_3$

CPG : LEC (SE 52) = 23,7

Dosage du chlore : 7,5 %. Calc. = 8,5 %

Saponification "sélective" : 260. Calc. = 268

TABLEAU IV

PRODUIT 9 : $CH_3-(CH_2)_9-\underset{Cl}{CH}-CO_2-CH_3$

L'α-chloro caprate d'éthyle a été préparé et décrit par CADOGAN (27)

CPG : LEC (EGSSX) = 14,6

(Apiezon) = 13,4

Infra-rouge : ν (C = O) (CCl_4) = 1750 cm^{-1} (26)

Dosage de chlore : 43,2 % Calc. = 43,5 %

Saponification "sélective" : 225 Calc. = 227

Les grandeurs de rétention en CPG ont été comparées avec celles d'un échantillon authentique.

PRODUIT 10 : $CH_3-(CH_2)_9-C(Cl_2)-CO_2CH_3$

L'homologue inférieur a été préparé par M.S. KARASCH (28).

CPG : LEC (EGSSX) = 15,95

(SE 30) = 14,45

Infra-Rouge ν (C = O) (CCl_4) 1785 cm^{-1}

1750 "

Analyse élémentaire conforme au poids moléculaire.

PRODUIT 11 : $CH_3-(CH_2)_9-\underset{CH_3}{\overset{Cl}{C}}-CO_2-CH_3$

CPG : LEC (EGSSX) = 14,35

(Apiezon) = 13,60.

Le comportement en CPG de l'α-méthyl, α-chloro, laurate de méthyle est très proche de l'α-chloro laurate de méthyle.

On sait en effet que sur phase polaire une ramification CH_3, en α de la fonction ester apporte peu de perturbation, ainsi on obtient pour le laurate de méthyle LEC (EGSSX) = 12, pour l'α-méthyl-laurate de méthyle LEC (EGSSX) = 11,9.

Sur Apiezon, le comportement dépend du poids moléculaire pour le laurate LEC = 12, pour l'α méthyl-laurate LEC = 12,2.

Infra rouge : ν (C = O) (CCl_4) = 1740 cm^{-1}.

ν (C-CH_3) (CCl_4) = 1375 cm^{-1} (26)

Dosage de chlore : 14,2 %. Calc. 13,6 %

Saponification sélective : 205. Calc. 214

Analyse élémentaire, spectre RMN conformes à la structure du produit.

PRODUIT 12 $CH_3-(CH_2)_7-CH(Cl)-CH_2-C(Cl_2)-CO_2CH_3$

L'homologue $CH_3(CH_2)_5-CH(Cl)-CH_2\ C(CL_2)-CO_2CH_3$ a été préparé par KHARASCH (28).

La lactone dichlorée correspondant à $CH_3-CH(Cl)-CH_2-C(Cl_2)-CO_2CH_3$ a été préparée et identifiée par Y. MORI (29).

CPG : LEC (EGSSX) = 18,85

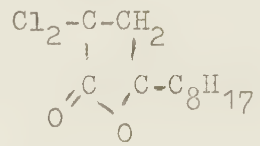
(SE 30) = 15,8

Infra-rouge ν (C = 0) (C Cl_4) : 1783 cm^{-1}

1750 "

Analyse élémentaire conforme au poids moléculaire.

Préparation de la lactone correspondante:



CPG . LEC (EGSSX) = 20,6

(SE 30) = 15

Infra-rouge ν (C = 0) = (CS_2) 1800 cm^{-1}

Analyse élémentaire et spectre RMN conformes au produit.

PRODUIT 13 $CH_3(CH_2)_7-CH(Cl)-CH_2-C(Cl)(Cl_3)-CO_2CH_3$

CPG : LEC (EGSSX) : 17,5 (séparation des deux diastéréoisomères)

17,65

par saponification obtention des deux lactones correspondantes,

CPG . LEC (EGSSX) : 19,5

19,9

Infra-rouge ν (C=0) (C Cl_4) : 1775 cm^{-1}

Analyse élémentaire pour chacune des lactones conforme au poids moléculaire. Les spectres RMN sont différents pour l'un et l'autre des deux diastéréoisomères mais étant donné le grand nombre de CH_2 dans la molécule, l'analyse détaillée de ces spectres n'a pas pu être faite.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F.R. MAYO, C. WALLING; Chem. Rev., 1940, 27, 351-373.

(2) R.N. HASZELDINE, J. Chem. Soc., 1949, 2856
1953, 1764
1954, 923.

(3) V. VOROBIEV, G. NIKISHIN, Izvest.Akad.Nauk.SSSR, 1966, 1, 138.

(4) R. LALANDE, C. BOURGEOIS, C.R.Acad.Sci., 1967, 265, 525.

(5) G. NIKISHIN, M.G. NINOGRADOV, Zh.Org.Khim., 1966, 2, 1918.

(6) M. CAZAUX, C. BOURGEOIS, R. LALANDE, Tetrahedron Letters, 1969, 42, 3703.

(7) E.S. HUYSER, K.L. JOHNSON, J. org. Chem., 1968, 33, 3972.

(8) P.D. BARTLETT, R. ALTSCHUL, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 816.

(9) E.C. KOOYMAN, E. FARENHORST, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1951, 70, 867.

(10) L.H. GALE, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 4, 661.

(11) M.S. KARASCH, P.S. SKELL, P. FISHER, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 1055.

(12) J.C. ALLEN, J.I.G. CADOGAN, B.W. HARRIS, D.H. HEY, J. Chem. Soc., 1962, 4468.

(13) J.I.G. CADOGAN, D.H. HEY, J.T. SHARP, J. Chem. Soc., 1966, 1743.

(14) J.I.G. CADOGAN, D.H. HEY, J.T. SHARP, J. Chem. Soc., 1967, 803.

(15) R.L. HUANG, CHONG-OON ONG, S.H. ONG, J. Chem. Soc., 1968, 2217.

(16) P. GUERRINI, J. SORBA, D. LEFORT, C.R. Acad. Sci. (C), 1971, 272, 1690.

(17) J.A. KERR, Chem. Rev., 1966, 66, 465.

(18) V.I. VEDENEYEV, "Bond Energies, Ionization Potentials and Electrons Affinities", St-Martin's Press, New York, 1966.

(19) D.J. TRECKER, J.P. HENRY, Chem. Communications, 1966, 258.

(20 K. KING, E.S. WINBOURNE, Austral. J. Chem., 1965, 18, 121.

(21) M. ASSCHER, D. VOFSI, J. Chem. Soc., 1963, 3921.

(22) R. FREIDLINA, E. CHUKOVSKAYA, A. TERENT'EV, Izvest. AKad. Nauk. SSSR, 1967, 2474.

(23) G. NIKISHIN, V. VOROBIEV, A. PETROV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1961, 136, 360.

(24) G.H. HENNION, J.J. SHEEHAN, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1964.

(25) E. UCCIANI, A.M. SIOUFFI, M. NAUDET, Bull. Soc. chim., 1966, 6, 2018.

(26) L. BELLAMY, The Infra-Red Spectra of complexe molecules. Methuen, London, 1966.

(27) J.C. ALLEN, J.I.G. CADOGAN, D.H. HEY, J. chem. Soc., 1965, 1918.

(28) M.S. KHARASCH, W.H. URRY, E.V. JENSEN, J. amer.chem. Soc., 1945, 67, 1626.

(29) Y. MORI, J.T. SUJI, Tetrahedron, 1972, 28, 29.

CHAPITRE II

CINETIQUE ET REACTIVITE

Lors de l'addition radicalaire d'halogéno-esters sur une double liaison, nous avons constaté expérimentalement que, pour des conditions identiques, les vitesses globales de réaction et les rendements en adduits 1/1 dépendent de l'oléfine, par son degré de substitution ; et pour une oléfine donnée, dépendent du réactif A-B, à la fois par la nature de l'atome transféré et par la structure du radical A° naissant.

D'après les vitesses globales de réaction et les rendements observés, nous avons cherché à établir des comparaisons de réactivité ; pour comprendre la signification des mesures expérimentales, nous devons faire intervenir le traitement cinétique qui s'applique à de telles réactions.

Nous rappellerons donc tout d'abord ce qu'est le traitement cinétique des réactions d'addition en chaîne.

I. TRAITEMENT CINETIQUE DES REACTIONS D'ADDITION EN CHAINE (1) (2)

A- Rappel schématique des étapes réactionnelles

Amorçage : $A\text{-}B \xrightarrow{k_1} A^\circ + B+$ [1]

Propagation :

addition : $A^\circ + \diagdown C = C \diagup \xrightarrow{k_2} ACC^\circ$ [2]

transfert : $ACC^\circ + AB \xrightarrow{k_3} ACC\text{-}B + A^\circ$ [3]

Terminaison

$$A^\circ + A^\circ \xrightarrow{k_4} A_2 \qquad [4]$$

$$A^\circ + ACC^\circ \xrightarrow{k_5} ACCA \qquad [5]$$

$$ACC^\circ + ACC^\circ \xrightarrow{k_6} (ACC)_2 \qquad [6]$$

Nous avons négligé, sachant qu'il s'agit d'une approximation, les réactions de terminaison dues à ACC°.

Cette approximation se justifie dans la mesure où les constantes d'addition k_2 et de transfert k_3 sont de même ordre de grandeur, ou tout au moins si elles ne diffèrent que d'une puissance de 10. En effet les conditions expérimentales sont telles que $\frac{[AB]}{[OL]} = 10$.

Les deux étapes de réaction [2] et [3] ont même vitesse.

$$k_2 [A^\circ] [OL] = k_3 [ACC^\circ] [AB]$$

$$\frac{[A^\circ]}{[ACC^\circ]} = 10 \frac{k_3}{k_2}$$

pour négliger les réactions de terminaisons [5] et [6] il faut que $[A^\circ] > [ACC^\circ]$ donc que $k_2 < 10\ k_3$. Nous ne connaissons pas les valeurs de k_2 et k_3 et nous verrons que cette approximation impose des limites à nos résultats. Dans le cas des chloroesters nous avons mis en évidence, du reste, la présence des produits de doublement de A°, montrant que ce mode de terminaison est prépondérant.

Le traitement cinétique doit faire intervenir au niveau de chaque étape, la constante de vitesse et les concentrations des entités réagissantes. Il s'établit un équilibre entre les vitesses des différentes étapes de la chaîne de telle sorte que la vitesse de production d'une espèce radicalaire est égale à sa vitesse de disparition, en régime stationnaire. On peut alors écrire pour les radicaux intermédiaires A° et ACC° :

$$\frac{d[A^\circ]}{dt} = 0 \quad ; \quad \frac{d[ACC^\circ]}{dt} = 0.$$

Ceci implique :

$$V_1 + V_3 = V_2 + V_4 \quad (\text{pour } \frac{d\,[A^\circ]}{dt} = 0)$$

$$V_2 = V_3 + V_5 + V_6 \quad (\text{pour } \frac{d\,[ACC^\circ]}{dt} = 0)$$

en admettant que V_6 et V_5 sont négligeables devant V_3 on a :

$$V_2 = V_3$$

$$V_1 = V_4$$

Les deux étapes de la réaction de propagation ont des vitesses égales: $V_2 = V_3$.

La vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison $V_1 = V_4$.

B - Relation entre réaction d'amorçage et concentration en [A°]

Nous avons écrit schématiquement la réaction d'amorçage :

$$A\text{-}B \xrightarrow{k_1} A^\circ + B^\circ \qquad [1]$$

C'est le cas de l'amorçage par photolyse. La vitesse de photolyse est proportionnelle à l'intensité lumineuse et indépendante de la concentration en AB ; la concentration en [A°] dans l'étape d'amorçage est une fonction de l'intensité lumineuse. L'énergie nécessaire pour rompre la liaison A-B est fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée :

$$E = \frac{2,859\ 10^5}{\lambda\,(\mathring{A})}$$

Ainsi, pour rompre $Br\text{-}C\text{-}Br_3$ dont l'énergie de dissociation est 49 Kcal/Mole, il faut une radiation de 3500 Å.

Amorçage chimique

Nous avons préféré provoquer l'amorçage par l'intermédiaire d'un amorceur chimique P, générant par homolyse thermique des radicaux Am°.

Dans ce cas l'étape d'amorçage n'est plus simplement décrite par la réaction [1] mais par une suite de réactions :

$$P \xrightarrow{k_0} 2\ Am^\circ \qquad [0]$$

ensuite : $$Am^\circ + AB \xrightarrow{k_1} AmB + A^\circ \qquad [1]$$

ou : $$Am^\circ + C = C \xrightarrow{k'_1} AmC\text{-}C^\circ$$

$$AmCC^\circ + AB \xrightarrow{k_2} AmCCB + A^\circ$$

dans la mesure où l'oléfine est en concentration 10 fois moindre que AB, mais négligeons la deuxième éventualité

$$Am^\circ + Am^\circ \xrightarrow{k_m} [Am]^2$$

en régime stationnaire $\frac{d\,[Am^\circ]}{dt} = 0$.

On obtient : $2\ koP = k1\ [Am^\circ]\ [AB] + km\ [Am^\circ]^2$

la concentration stationnaire Am° étant très faible le terme $km\ [Am^\circ]^2$ peut être négligé.

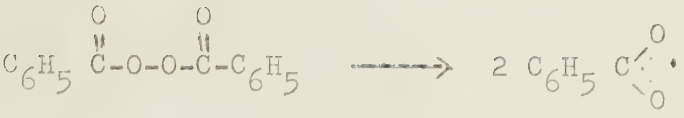
Nous venons de voir que la vitesse de disparition des radicaux A° par réaction de terminaison [4] est égale à la vitesse de leur production dans la réaction d'amorçage [1]

$$2\ k_4\ [A^\circ]^2 = k_1\ [Am^\circ]\ [AB] = 2\ koP$$

donc : $$[A^\circ] = \frac{k_0^{1/2}}{k_4^{1/2}} \cdot P^{1/2}$$

Ainsi lorsque la décomposition de l'amorceur P est unimoléculaire, la concentration des radicaux A° est une fonction de $[P]^{1/2}$.

En fait la réaction de thermolyse n'est pas toujours du premier ordre vrai : le peroxyde de benzoyle par exemple donne lieu à une réaction de décomposition induite :



La constante de vitesse globale apparente de décomposition augmente avec la concentration de peroxyde et tous les radicaux $C_6H_5CO_2^{\cdot}$ produits ne sont pas efficaces pour la réaction d'amorçage.

C- Notion de longueur de chaîne cinétique

Les caractéristiques cinétiques du système dépendent non seulement de la nature des réactifs, mais aussi du rapport de leurs concentrations. En effet, par le jeu des concentrations relatives, il est possible de rendre prépondérante la vitesse d'une étape de la chaîne par rapport à une autre. Ainsi, dans certaines conditions réactionnelles, il est possible de maintenir la concentration en [A°] faible vis-à-vis de la concentration en oléfine [OL] ; la vitesse de terminaison V_4, qui dépend de $[A^\circ]^2$, devient alors négligeable devant V_2 qui dépend à la fois de [A°] et de [OL] même si la constante de vitesse de terminaison k_4 est plus grande que k_2.

Le rapport de la vitesse de propagation de chaîne à la vitesse de terminaison de chaîne $\frac{Vp}{Vt}$ définit ce que l'on appelle la longueur de chaîne cinétique.

Nous pouvons écrire :

$$\nu = \frac{V_p}{V_t} = \frac{V_2}{V_4} = \frac{k_2\,[A^\circ]\,[OL]}{k_4\,[A^\circ]^2} = \frac{k_2\,[OL]}{k_4\,[A^\circ]}$$

Nous voyons que la longueur cinétique de chaîne dépend bien des concentrations relatives en oléfine et en radicaux [A°] donc en amorceur.

Pour ν égal ou supérieur à 10, la vitesse de terminaison ou d'amorçage représente au plus 10 % de la vitesse de propagation.

En négligeant la vitesse d'amorçage ou de terminaison vis à vis de la vitesse de propagation, l'estimation de la vitesse de propagation se fait avec une erreur maximum de 10 %. Dans ce cas, la vitesse globale de la réaction représente la vitesse de propagation de chaîne.

Dans le cas de chaîne plus courte, la vitesse globale mesurée ne représente plus uniquement la vitesse de propagation de chaîne, la vitesse de la réaction d'amorçage ou de terminaison intervient également avec un certain facteur.

D- Chaîne de télomérisation

Parallèlement à la réaction d'addition en chaîne, se développe une chaîne de télomérisation qui s'écrit :

$$ACC^\circ + OL \xrightarrow{k_{p1}} A(CC)^\circ_2 \quad V_{p1}$$

$$A(CC)^\circ_2 + AB \xrightarrow{k_{t22}} A(CC)_2 B + A^\circ \quad V_{t22}$$

$$A(CC)^\circ_2 + OL \xrightarrow{k_{p2}} A(CC)^\circ_3 \quad V_{p2}$$

.....

L'état stationnaire des radicaux A° et ACC° dépend des développements respectifs des deux chaînes. En particulier pour :

$$\frac{d[ACC^\circ]}{dt} = 0$$

$$V_3 = V_{p1} + V_{p2} = V_2$$

Toute augmentation de concentration de l'oléfine par rapport au réactif A-B, favorise le développement de la chaîne de télomérisation aux dépens de la chaîne d'addition.

La mise au point des conditions expérimentales doit permettre d'établir un compromis entre l'importance des réactions de terminaison (ou d'amorçage) et le développement de la chaîne de télomérisation.

E- Vitesse de terminaison et inhibiteurs

Lorsque dans le mélange réactionnel, des composés étrangers à la réaction, sont actifs vis-à-vis des radicaux, les réactions de terminaison augmentent anormalement. Ces composés jouent le rôle d'inhibiteurs. Ainsi, l'oxygène dissous, qui est un biradical, participe aux réactions de terminaison de chaîne. A faible concentration, et s'ils sont consommés dans la réaction de terminaison, ils n'ont pour effet que de retarder l'évolution du système. Lorsqu'un produit inhibiteur se trouve régénéré dans un cycle secondaire, il exerce une action permanente et peut changer la nature de la propagation de chaîne. Quand un solvant exerce un effet de transfert de chaîne

$$ACC^{\circ} + XS \longrightarrow ACCX + S^{\circ}$$

il y a inhibition pour la réaction de formation de l'adduit.

Nous verrons également que lorsque deux réactifs A-B et A'-B' sont utilisés en mélange, le plus actif peut jouer un rôle inhibiteur vis-à-vis de l'autre.

A forte concentration, ces inhibiteurs peuvent piéger tous les radicaux et empêcher complètement le développement de la chaîne.

II. COMPARAISON DE REACTIVITES DES DIVERS HELOGENO-ESTERS LORS DE L'ADDITION RADICALAIRE SUR DES COMPOSES ETHYLENIQUES

A- But de l'étude

D'après les vitesses d'addition sur une oléfine de structure donnée prise pour référence, nous avons cherché à établir une échelle de réactivité des esters halogénés suivants : bromoacétate, bromopropionate, mono, di, trichloroacétates, chloropropionate de méthyle.

Il est bien connu que la réaction d'addition de dérivés bromés se fait plus facilement que celle des dérivés chlorés (3). La vitesse globale du processus d'addition dépend de la structure de réactif mis en jeu. Nous avons cherché à mettre en évidence à quel niveau se situaient les différences de réactivité des halogénures étudiés : au niveau de l'étape de transfert [3] ou au niveau de l'étape d'addition [2].

B- Choix de la méthode

Pour comparer les réactivités de deux molécules AB et A'B' donnant lieu par addition radicalaire sur une oléfine aux adduits suivants :

$$A\text{-}B + CH_2{=}CH\text{-}R \longrightarrow BCH_2\text{-}CHA\text{-}R$$

$$A'B' + CH_2 = CH\text{-}R \longrightarrow B'CH_2\text{-}CHA'\text{-}R$$

on aurait pu utiliser une méthode compétitive : effectuer la réaction sur un mélange comportant A-B, A'-B', et l'oléfine ; doser ensuite les adduits respectivement formés.

Une telle méthode a été décrite pour comparer les réactivités de diverses oléfines (4) (5) vis-à-vis d'un même réactif A-B.

$$A\text{-}B + CH_2 = CH\text{-}R \longrightarrow B\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}A\text{-}R$$

$$A\text{-}B + CH_2 = CH\text{-}R' \longrightarrow B\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}A\text{-}R'$$

Il est alors possible de doser soit des quantités d'adduits formés, soit les quantités d'oléfines non consommées. Dès 1949, Friedlander et Kharasch (4) avaient constaté que les résultats étaient exploitables seulement si les deux oléfines avaient des réactivités de même ordre. CADOGAN (5) (6) observe une forte augmentation des réactions de terminaison quand on utilise un mélange de réactifs. CAPKA et OHVALOVSKY (7) améliorent cependant la méthode en mettant en jeu les oléfines en concentration inverse de leurs réactivités.

Dans le cas de comparaison de deux réactifs, cette méthode semble peu judicieuse : multiplication des possibilités de réaction, utilisation des deux réactifs en grand excès.

De plus, le comportement de deux réactifs en mélange conduit à des résultats différents de ceux obtenus quand chaque réactif agit isolément (6).

Signalons à ce sujet l'expérience de KHARASCH (8), qui met en évidence ces différences de comportement ·

- l'addition du bromo-acétate d'éthyle sur de l'octène-1 se fait avec de bons rendements :

$$Br\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5 + CH_2 = CH\text{-}R \longrightarrow R\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_2C_2H_5$$

- l'addition de l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle se fait difficilement pour conduire à l'ester ramifié :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(Br)\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5 + CH_2 = CH\text{-}R \longrightarrow R\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\text{-}CO_2C_2H_5$$

Mais lorsque la réaction est faite en mélange, le seul adduit obtenu, en petites quantités, est l'adduit ramifié. La réaction de transfert se fait sur l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle qui capte les radicaux intermédiaires mais ne propage pas la chaîne.

Nous avons donc choisi, dans des conditions d'expérimentation reproductibles et identiques, de mesurer pour chaque réactif pris isolément, la vitesse de consommation de l'oléfine au cours de temps.

Conditions réactionnelles

T° = 90°

Concentrations : peroxyde de benzoyle $8{,}3.10^{-4}$ M

oléfine 5.10^{-3} M

Complément à 10 g par le réactif A-B, soit selon le poids moléculaires 5.10^{-2} à $8{,}4.10^{-2}$ M.

L'excès de réactif joue le rôle de solvant. Si la vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle, utilisé comme amorceur chimique, varie d'un milieu à l'autre, ce peut être un élément de perturbation dans les comparaisons de vitesse de réaction, puisque la vitesse d'amorçage conditionne la concentration des radicaux A°.

Nous verrons que la vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle varie peu avec la nature du réactif ; nous tiendrons compte dans l'évaluation des constantes relatives, des vitesses de décomposition de l'amorceur.

Du point de vue expérimental

a) On suit la baisse de concentration de l'oléfine au cours du temps par indice d'iode (méthode de Wijs).

La courbe de vitesse de disparition de l'oléfine en fonction du temps suit une loi du premier ordre par rapport à la concentration de l'oléfine.

$$V = \frac{- d\,[OL]}{dt} = k_{exp}\,[OL]$$

$$\text{Log}\,[OL] = k_{exp}\,t + cte$$

b) A un temps donné, on calcule le rendement en adduit 1-1 formé, compte tenu de la consommation de l'oléfine, par analyse chromatographique.

C- Résultats expérimentaux

1) Comparaison de l'addition d'halogèno-esters sur undecylenate et oléate de méthyle

Dans ce cas, nous avons additionné respectivement sur chaque oléfine, le chloroacétate et le bromoacétate d'éthyle. Les expériences ont été effectuées parallèlement sous azote et en présence de l'oxygène de l'air.

Les résultats sont traduits par les figures I et II.

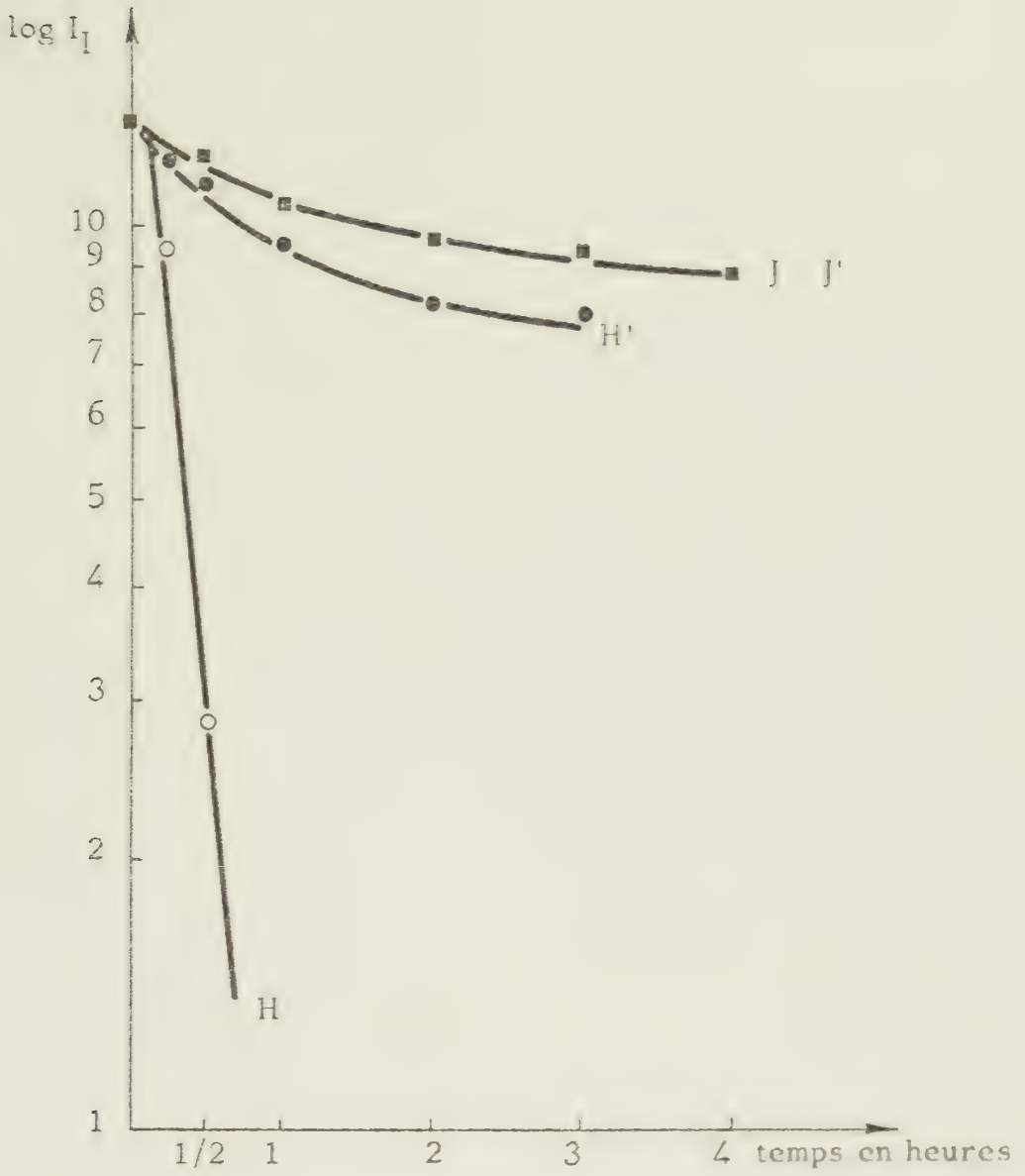


FIGURE I. Addition de bromoacétate d'éthyle
sur undécylenate de méthyle — sous azote H
— en présence d'air H'
sur oléate de méthyle — sous azote J
— en présence d'air J'

Amorceur : peroxyde de benzoyle. T° = 90°.

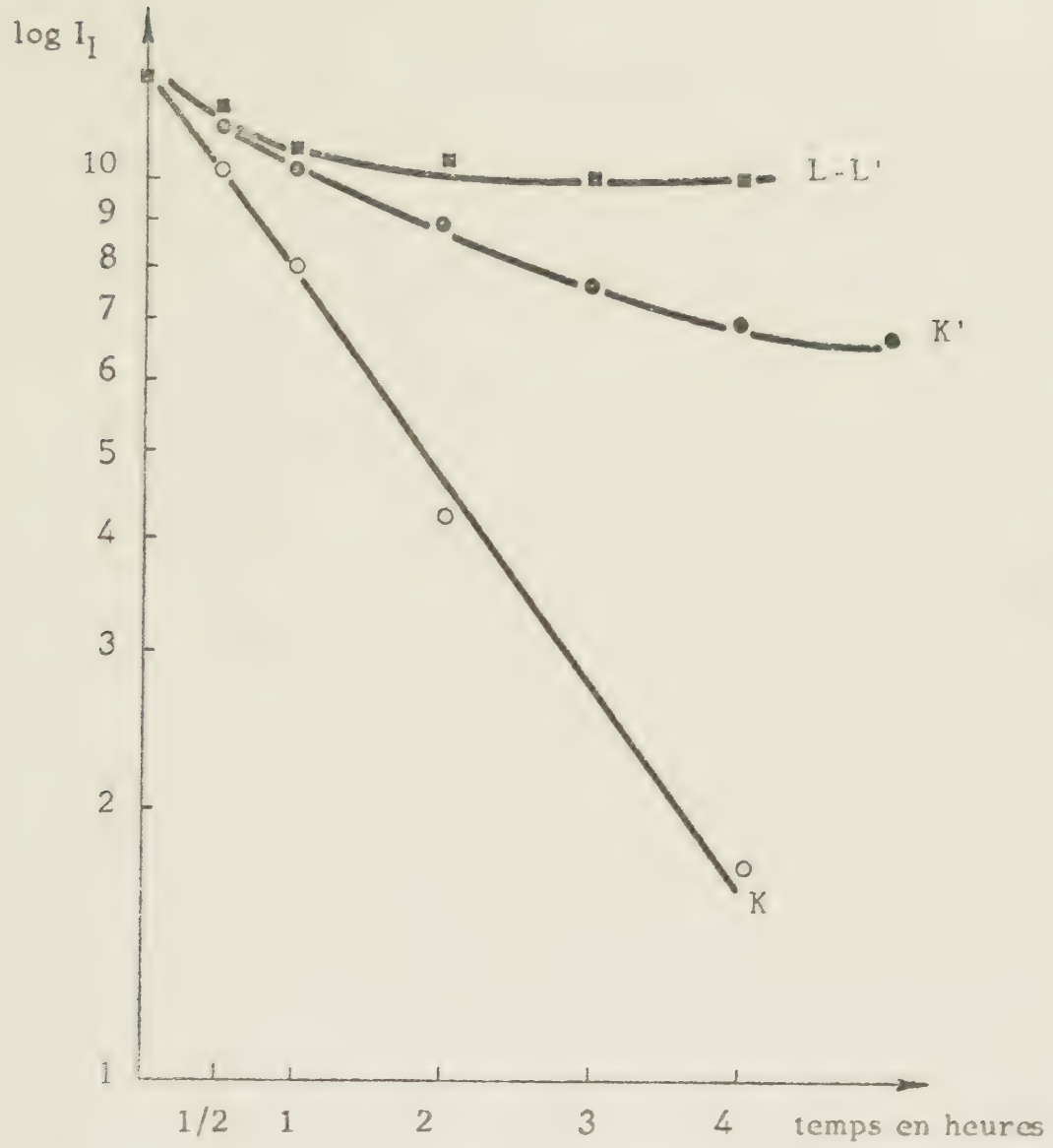


FIGURE II. Addition de chloroacétate d'éthyle
sur undecylenate de méthyle — sous azote K
en présence d'air K'

sur oléate de méthyle — sous azote L
en présence d'air L'

Amorceur : peroxyde de benzoyle. T° = 90°.

Nous constatons que :

Sur une oléfine encombrée comme l'oléate de méthyle, l'addition se fait très lentement, quelle que soit la nature du réactif : fig. I, courbe J.

Avec une double liaison terminale comme celle de l'undécylenate de méthyle, on constate que d'une façon générale la vitesse de réaction est beaucoup plus grande ; mais, de plus, la spécificité de l'halogéno-ester est plus importante puisque l'addition du bromoacétate est environ sept fois plus rapide que celle du chloroacétate d'éthyle(fig. I, courbe H ; fig. II, courbe K).

Dans le cas de l'oléate, on observe d'autre part que la vitesse de réaction ne suit plus une loi du premier ordre par rapport à la concentration de l'oléfine. La chaîne cinétique est courte, les réactions de terminaison sont très importantes.

L'étude de l'influence relative de l'oxygène vient à l'appui de cette constatation : l'oxygène provoque de nombreuses ruptures de chaîne, son influence est d'autant plus marquée qu'il agit sur des réactions à chaîne longue. Ainsi, avec l'undécylénate de méthyle, il provoque un fort ralentissement de la vitesse d'addition du bromoacétate, un ralentissement moins marqué que celle du chloroacétate d'éthyle, par rapport aux mêmes réactions effectuées sous azote : fig. I, courbes K, K'. Or dans le cas de l'oléate avec l'un ou l'autre des réactifs, on n'observe pratiquement pas l'influence de l'oxygène : fig. I, courbes J, J' ; fig. II, courbes L, L'.

2) Etude des réactivités des halogéno-esters A-B par addition radicalaire sur le décène-1

Dans les conditions expérimentales déjà définies, nous avons additionné sur le décène-1, les réactifs A-B, cités au tableau récapitulatif avec leurs concentrations respectives.

Les résultats expérimentaux sont exprimés par les figures III à VII.

L'ensemble des résultats est résumé dans un dépliant en fin de chapitre.

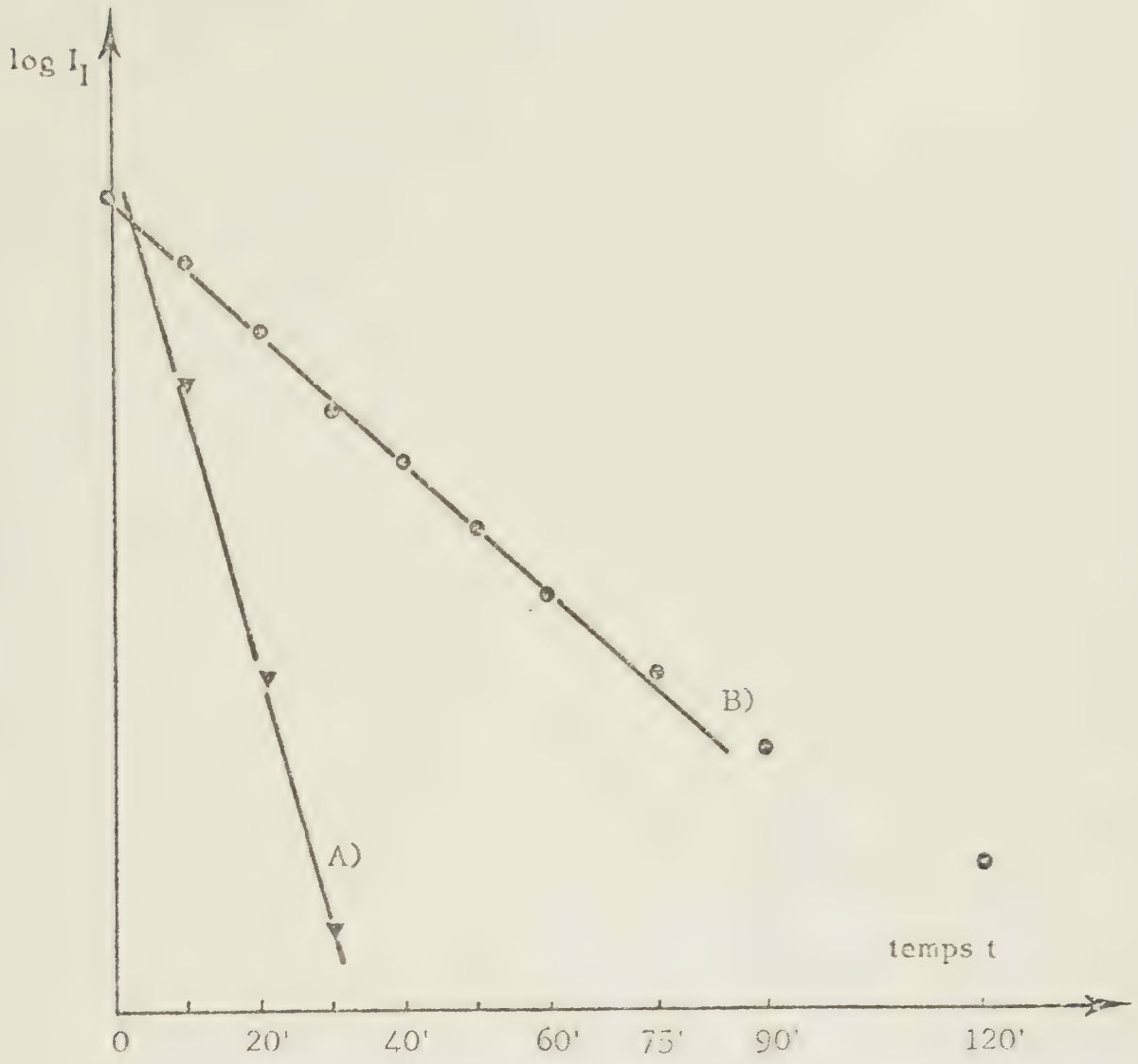


FIGURE III. Addition sur decène-1
de bromoacétate de méthyle : A
de bromo-2 propionate de méthyle : B
sous azote
Amorceur : peroxyde de benzoyle. T° = 90°.

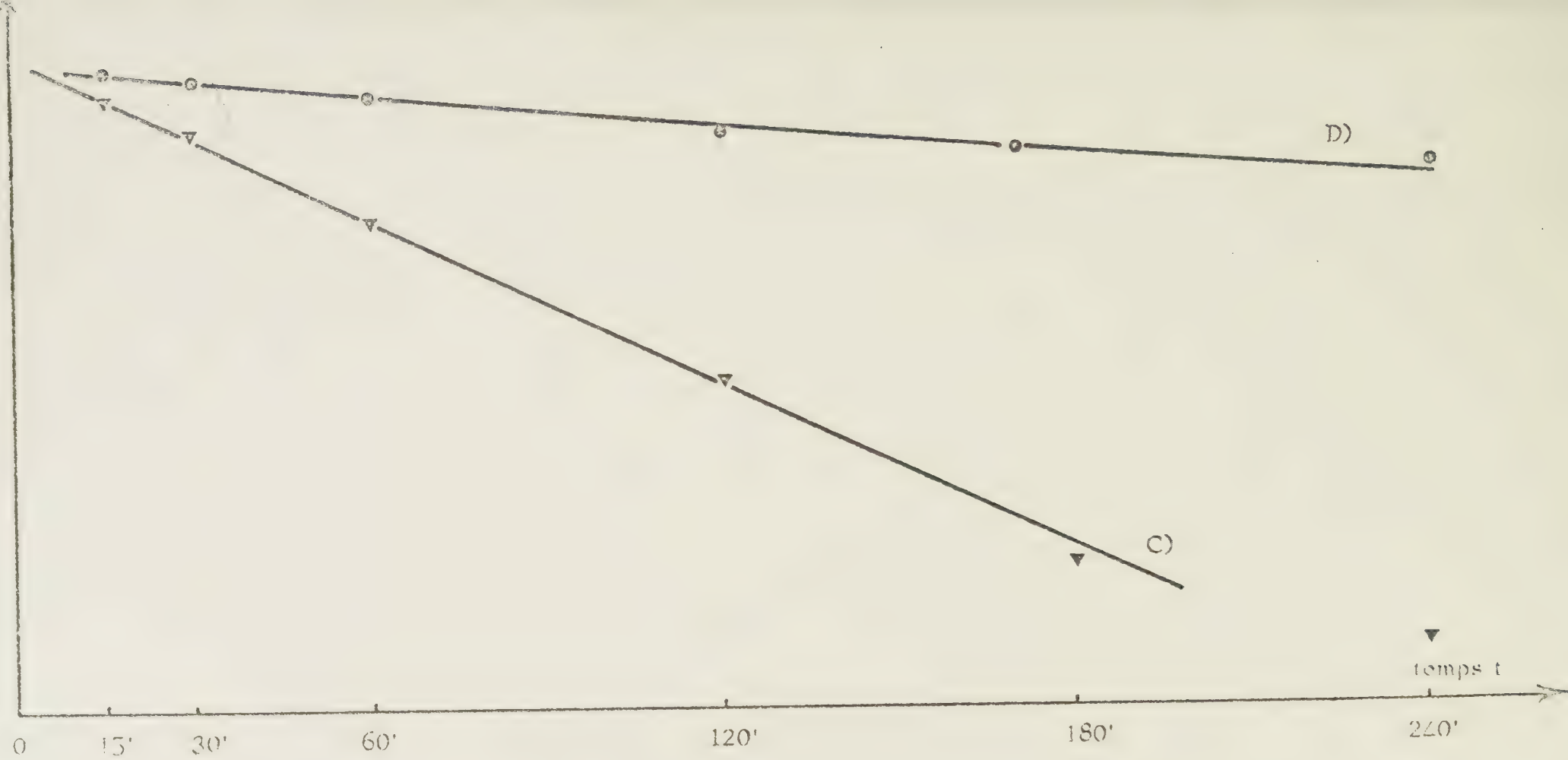


FIGURE IV. Addition sur decène-1
de chloroacétate de méthyle ; C
de chloro-2 propionate de méthyle : D

sous azote.

Amorceur : peroxyde de benzoyle. T° = 90°.

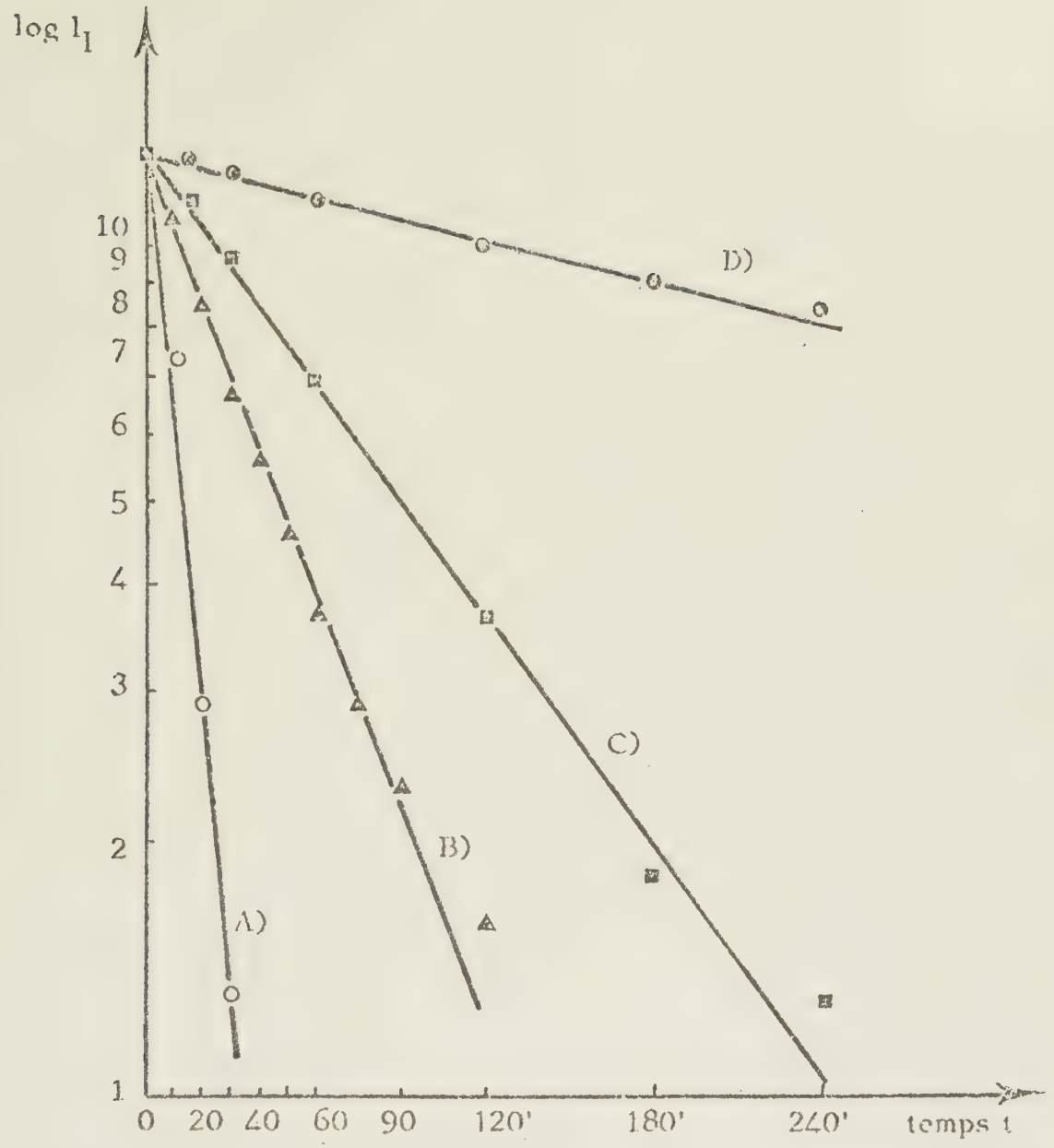


FIGURE V. Addition sur decène-1

de bromoacétate de méthyle : A

de bromo-2 propionate de méthyle : B

de chloroacétate de méthyle : C

de chloro-2 propionate de méthyle : D

Sous azote.

Amorceur : peroxyde de benzoyle. T° = 90°.

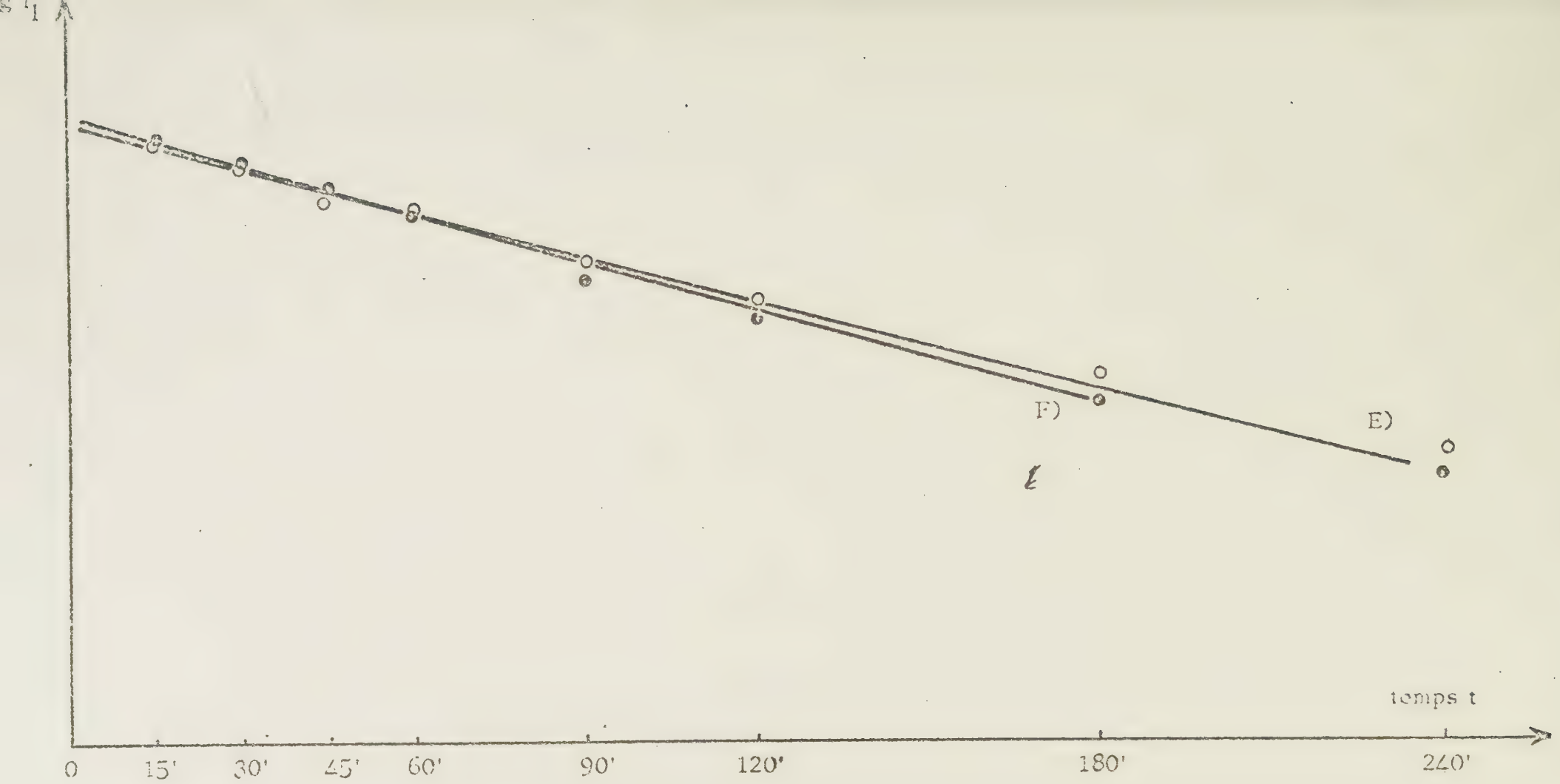


FIGURE VI. Addition sur decène-1
de dichloroacétate de méthyle : E
de trichloroacétate de méthyle : F

Sous azote.

Amorceur : peroxyde de benzoyle : T° = 90°.

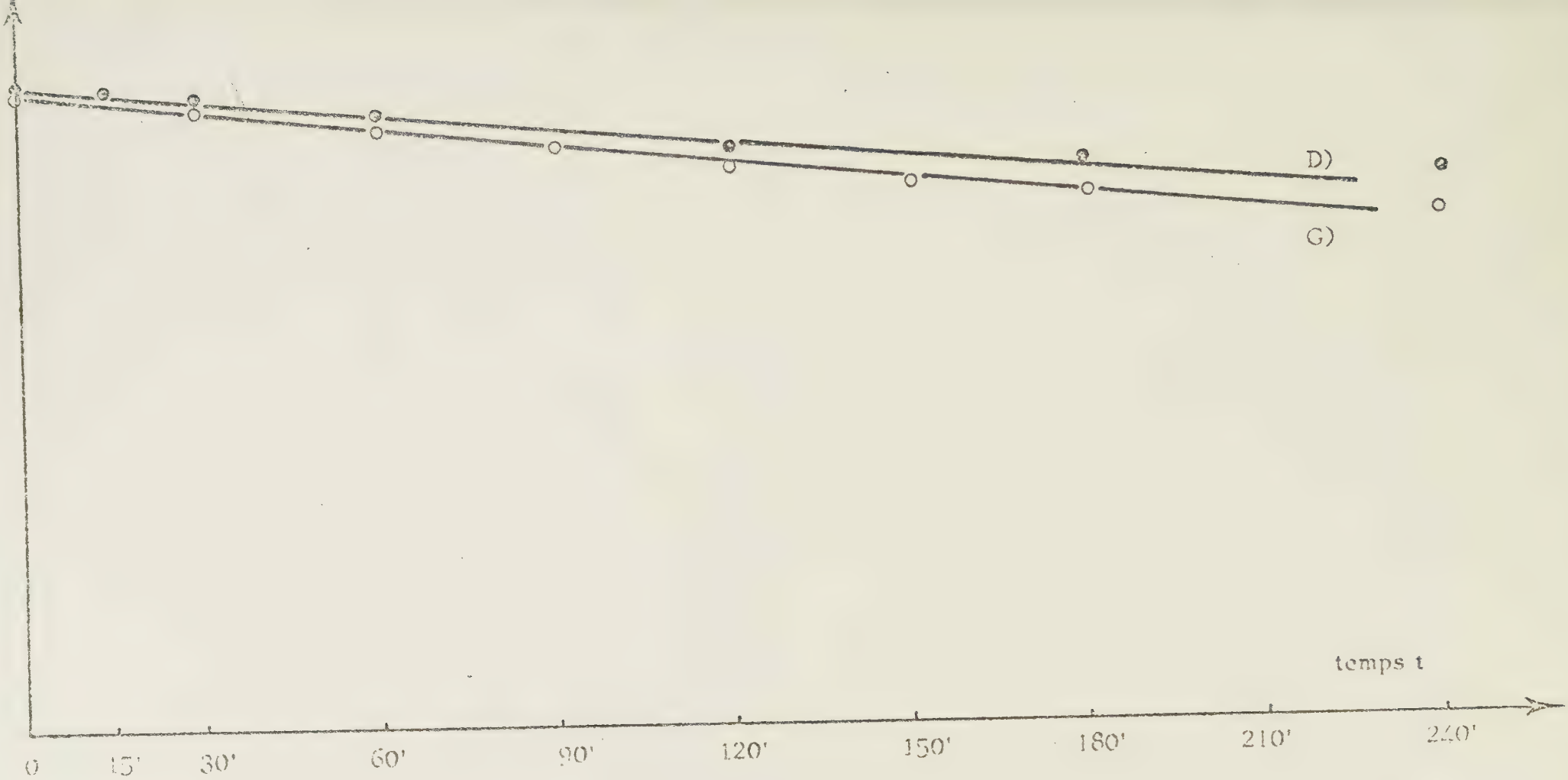


FIGURE VII. Addition sur decène-1

de chloro-2 propionate de méthyle : D

de chloro-2-2 propionate de méthyle : G

Sous azote.

Amorceur : peroxyde de benzoyle. T° = 90°.

TABLEAU V. Addition des halogénoesters sur le decène-1 : rendements* en adduits 1/1

	Halogéno-esters						
	A	B	C	D	E	F	G
Rdt.	80 %	82 %	60 %	55 %	55 %	67 %	67 %
Temps de réaction	2h 1/2	2h 1/2	5h	5h	5h	5h	5h
% decène consommé	98	95	90	50	80	82	52

* Calculés par CPG avec étalonnage interne

TABLEAU VI. Calcul des constantes expérimentales des vitesses d'addition des halogéno-esters sur le decène-1

$$k\ exp. = \frac{2{,}3\ Log\ I_I^*(t') - Log\ I_I(t')}{(t' - t)\ sec}$$

	A	B	C	D	E	F	G
k exp $x10^{-4}$ S^{-1}	14	3,4	1,8	0,37	1	1,1	0,44

*I_I = indice d'iode = concentration en decène-1

A = $Br-CH_2-CO_2CH_3$

B = $Br-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO_2CH_3$

C = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3$

D = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

E = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

F = $Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CO_2-CH_3$

G = $Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

La vitesse de disparition de l'oléfine au cours du temps est une somme de trois termes, correspondant à la consommation de l'oléfine : dans l'étape d'amorçage par la réaction [1'] ; dans l'étape d'addition [2] ; dans la propagation de la chaîne de télomérisation.

On peut en effet appliquer le schéma cinétique généralement admis (1) (2) :

Amorçage :

$$VO = P \xrightarrow{k_o} 2\ Am^\circ$$

$$Am^\circ + AB \xrightarrow{k_1} AmB + A^\circ \qquad [1]$$

et $$Am^\circ + OL \xrightarrow{k'_1} AmCC^\circ \qquad [1']$$

$$AmCC^\circ + AB \xrightarrow{k'_2} AmCCB + A^\circ \qquad [2']$$

Propagation de chaîne

$$V2 = A^\circ + OL \xrightarrow{k_2} ACC^\circ \qquad [2]$$

$$V3 = ACC^\circ + AB \xrightarrow{k_3} ACCB + A^\circ \qquad [3]$$

Chaîne de télomérisation

$$p_1 = ACC^\circ + OL \xrightarrow{kp_1} A(CC)^\circ_2$$

$$Vtr_2 = A(CC)^\circ_2 + AB \xrightarrow{ktr_2} A(CC)_2B + A^\circ$$

$$Vp_2 = A(CC)^\circ_2 + OL \xrightarrow{kp_2} A(CC)^\circ_3$$

$$Vtr_3 = A(CC)^\circ_3 + AB \xrightarrow{ktr_3} A(CC)_3B + A^\circ$$

Terminaison

$$A^\circ + A+ \xrightarrow{k_4} A^2 \qquad [4]$$

donc :

$$\frac{d\,[OL]}{dt} = f(VO) + k_2[A^\circ]\,[OL] + kpn\,[\Sigma A(CC)^\circ_n]\,[OL] \quad 1$$

la vitesse de disparition de l'oléfine dans la réaction d'amorçage [1'] = k'_1 [OL] [Am°].

Or [Am°] dépend de la vitesse d'homolyse thermique VO. La vitesse de disparition de l'oléfine dans la réaction d'amorçage $\frac{-d\,[OL]}{dt}$ (amorçage) est donc proportionnelle à la vitesse de décomposition de l'amorceur par un certain coefficient f, inférieur à l'unité : en effet, du fait de la possibilité de réaction induite :

$$Am^\circ + P \longrightarrow \text{ester} + CO_2 + Am^\circ$$

tous les radicaux amorceurs Am° ne sont pas efficaces. De plus, étant donné le rapport de concentrations $\frac{OL}{AB} = \frac{1}{10}$, la réaction [1'] est défavorisée par rapport à la réaction [1]. Pour ces raisons nous avons négligé f(VO) devant la vitesse de réaction globale, cependant nous verrons qu'en réalité les chaînes cinétiques sont toujours courtes, VO est important devant V globale. Puisque nous ne pouvons connaître le coefficient f, en négligeant f(VO) nous faisons une approximation et les résultats de ce calcul ne constituent donc que des valeurs approchées.

Dans l'équation 1, la formation d'adduit 1/1 correspond à :

$$\frac{d\,[OL]}{dt}\,(\text{Adduit}) = k_2\,[A^\circ]\,[OL]$$

la formation de télomères correspond à :

$$\frac{d\,[OL]}{dt}\,(\text{télomères}) = \Sigma kp_n\,[OL]\,[\Sigma A(CC)^\circ_n]$$

1) Calcul de $\sum A(CC)^\circ_n$

$\sum A(CC)^\circ_n$ peut être calculé en fonction de [ACC°] et des constantes de polymérisation et de transfert kp_n et ktr_n.

On sait que les valeurs de kp_n et ktr_n varient en fonction du nombre n lorsque n est petit (9). Par exemple, dans la télomérisation de l'éthylène avec le trichloroacétate de méthyle, le rapport ktr_n/kp_n croît pour n variant de 1 à 4 et reste ensuite sensiblement constant (10).

Nous ne connaissons pas la répartition en poids moléculaire des télomères ; nous ne pouvons donc pas expliciter les différentes valeurs de kp_n et ktr_n en fonction de n.

Dans ce qui suit, nous utiliserons des valeurs statistiques moyennes de kp_n et $kptr_n$, soit kp et ktr.

Nous calculerons donc $A(CC)^\circ_n$ en fonction de [ACC°] ; et de kp et ktr telles que nous venons de les définir.

$A(CC)^\circ_2$ peut s'exprimer en fonction de ACC°.

$A(CC)^\circ_3$ peut s'exprimer en fonction de $A(CC)^\circ_2$ ...

En effet, en régime stationnaire, la vitesse de formation des radicaux $A(CC)^\circ_2$ est égale à leur vitesse de disparition,

$$\frac{d\,[A(CC)^\circ_2}{dt} = 0.$$

$$kp[ACC^\circ]\,[OL] = ktr\,[A(CC)^\circ_2]\,[AB] + kp\,[A(CC)^\circ_2]\,[OL]$$

$$[A(CC)_2{}^\circ] = \frac{kp.\,[OL]}{ktr.[AB]+kp[OL]} \cdot [ACC^\circ]$$

de même :

$$[A(CC)_3{}^\circ] = \frac{kp\,[OL]}{ktr\,[AB]+kp[OL]} \cdot [A(CC)_2{}^\circ]$$

$$[A(CC)_n{}^\circ] = \frac{kp\,[OL]}{ktr[AB]+kp[OL]} \cdot [A(CC)^\circ_{n-1}]$$

posons : $R = \frac{kp[OL]}{ktr.[AB]+kp[OL]}$

$$[A(CC)^{\circ}_{n}] + R^{n-1}.[ACC^{\circ}]$$

$$\Sigma [ACCC)^{\circ}_{n}] = [\frac{1}{1-R}] . [ACC^{\circ}] \qquad 2$$

[ACC°] peut s'exprimer en fonction de [AB] et [OL] et des constantes k2, k3 et kp.

On a : $\frac{d\ [ACC^{\circ}]}{dt} = 0$

$$k_2[A^{\circ}]\ [OL] = [ACC^{\circ}]\ [k_3[AB] + kp[OL]]$$

$$[ACC^{\circ}] = \frac{k_2\ [A^{\circ}]\ [OL]}{k_3[AB]+kp(OL]} \qquad 3$$

$$\Sigma\ [A(CC)^{\circ}_{n}] = \frac{k_2[A^{\circ}][OL]}{k_3[AB]+kp[OL]} \times \frac{kt_2.[AB]+kp[OL]}{kt_2.[AB]} \qquad 4$$

Nous pouvons remplacer dans l'équation 1 [Σ A(CC)°$_n$] par sa valeur calculée et exprimer la constante expérimentale définie par :

$$V = -\frac{d\ [OL]}{dt} = k\ exp.\ [OL]$$

$$k\ exp. = k_2A^{\circ} + kp.[\frac{k_2[A^{\circ}]\ [OL]}{k_3[AB]+kp[OL]} \cdot \frac{kt_2[AB]+kp[OL]}{kt_2.[AB]}]$$

soit :

$$k\ exp. = k_2A^{\circ}\ [1 + \frac{kp\ [OL]}{ktr.[AB]} \cdot \frac{ktr[AB]+kp[OL]}{k_3[AB]+kp[OL]}]$$

La constante de transfert k_3 pour le 1er terme est différente de la valeur moyenne de ktr. Si nous estimons que cette différence devient négligeable dans la comparaison des sommes : k_3[AB] + kp [OL] et ktr [AB] + kp [OL], nous obtenons avec cette approximation l'expression suivante pour la constante expérimentale :

$$k\ exp. = k_2[A^\circ]\ [\,1 + \frac{kp\ [OL]}{ktr[AB]}\,] \qquad 5$$

en corrigeant les valeurs expérimentales de k exp. par un rapport égal à $1/1 + \frac{kp\ [OL]}{ktr[AB]}$, nous pouvons éliminer les facteurs dus à la polymérisation.

2) Calcul des valeurs statistiques moyennes ktr/kp

Le rapport de la vitesse de consommation de l'oléfine par télomérisation à la vitesse de consommation de l'oléfine par formation d'adduit 1-1 est égal au rapport de concentration des produits formés :

$$\frac{\frac{d\ [OL]}{dt}\ (\text{télomères})}{\frac{d\ [OL]}{dt}\ (\text{adduit})} = \frac{[\text{télomères}]}{[\text{adduit 1-1}]}$$

$$\frac{d\ [OL]}{dt}\ (\text{tél}) = kp\ [OL]\ [\textstyle\sum A(CC)^\circ_n]$$

$$\frac{d\ [OL]}{dt}\ (\text{add}) = k_3[ACC^\circ]\ [AB] = ktr.[ACC^\circ][AB]$$

en utilisant les relations 3 et 4 pour exprimer [ACC°] et $[\textstyle\sum A(CC)^\circ_n]$, nous obtenons :

$$\frac{ktr}{kp} = \frac{2\ [OL]}{AB[1+\frac{4[Tél]}{[Add]}]^{1/2}-1} \qquad 6$$

Valeurs calculées, d'après l'équation 6, du rapport ktr/kp (moyennes statistiques)

TABLEAU VII.

	Halogéno - esters						
	A	B	C	D	E	F	G
ktr	0,410	0,50	0,13	0,13	0,15	0,27	0,24
kp	-0,07	-0,09	-0,01	-0,01	-0,01	-0,03	-0,03

Correction de la constante expérimentale k exp. d'après l'équation 5

TABLEAU VIII

	A	B	C	D	E	F	G
k exp. corrigée $x10^{-4}.s^{-1}$	11,8	2,9	1,24	0,24	0,66	0,81	0,32

A = $Br-CH_2-CO_2-CH_3$

B = $Br-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO_2-CH_3$

C = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3$

D = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

E = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

F = $Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

G = $Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

3) Calcul de longueur de chaîne cinétique χ

Nous avons vu que la longueur de chaîne cinétique permettait d'évaluer l'importance des réactions d'amorçage (ou de terminaison) par rapport à la réaction de propagation.

La longueur de chaîne cinétique χ se définit comme le rapport de la vitesse de consommation de l'oléfine à la vitesse d'amorçage.

A un temps donné, proche du temps initial, l'évaluation du rapport $\frac{\Delta [OL]}{\Delta t} / \frac{[P]}{\Delta t}$ permet de calculer χ

Pour calculer $\frac{\Delta [OL]}{\Delta t}$ nous avons utilisé les résultats donnés par les courbes (fig. III à VII) et les mesures d'indice d'iode correspondant à la disparition de l'oléfine au cours du temps.

Par des expériences séparées, nous avons mesuré la vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle P utilisé comme amorceur, dans les conditions réactionnelles déjà définies : en présence de decène-1 et en solution dans les différents halogéno-esters, Ces résultats sont exprimés par les courbes de la figure VIII.

Nous avons calculé les pentes à l'origine pour évaluer $\frac{\Delta [P]}{\Delta t}$ et les vitesses d'amorçage $VO = \frac{- d [P]}{dt}$

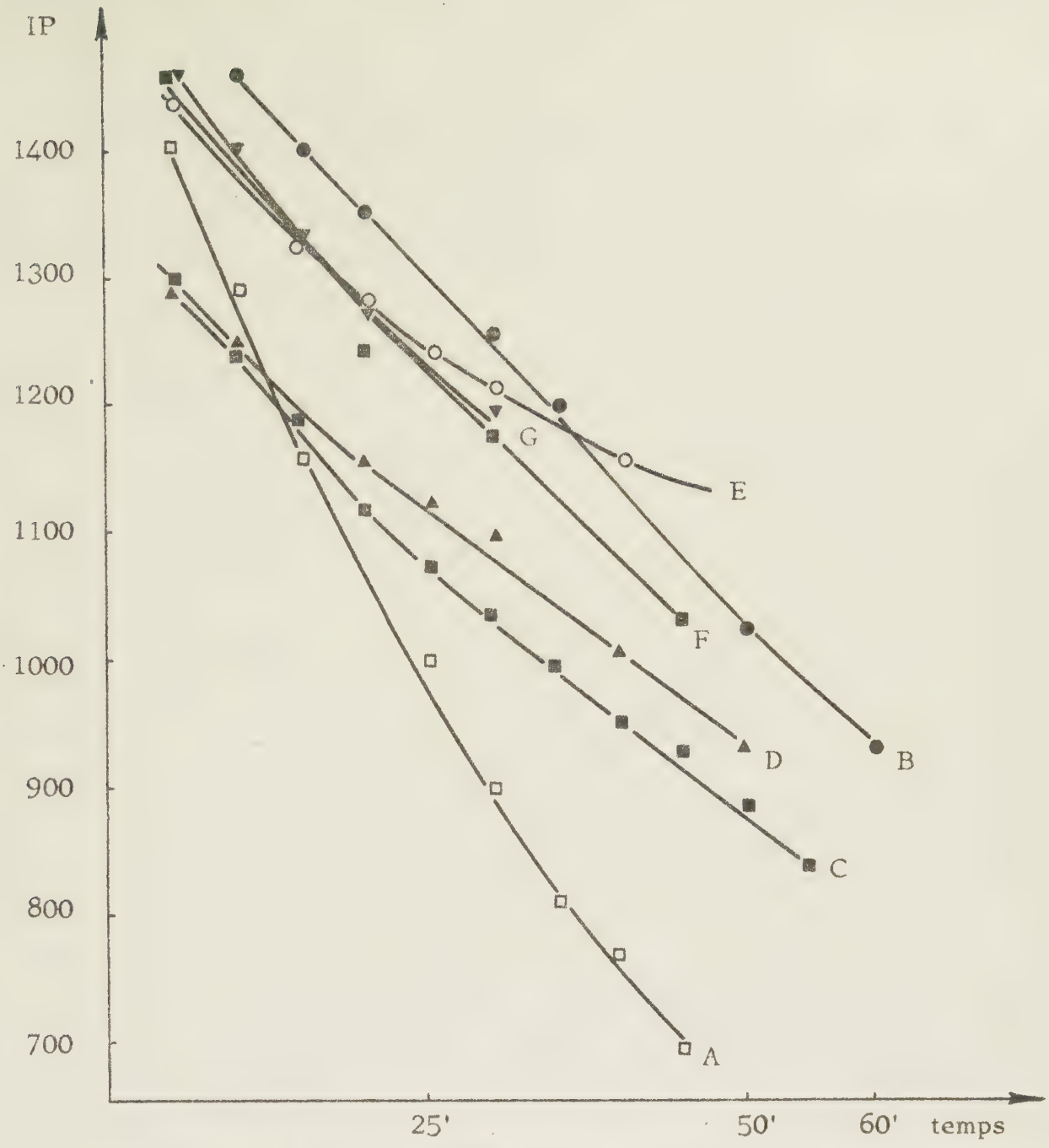


FIGURE VIII. Vitesse de disparition* du peroxyde de benzoyle en solution dans les halogéno-esters (A à G)**

* suivie par mesure de l'indice de peroxyde I_p

** peroxyde de benzoyle : 0,2 g ; decène-1 : 0,7 g ; halogéno-ester : 9,1 g.

A = $Br-CH_2-CO_2-CH_3$

B = $Br-\underset{CH_3}{CH}-CO_2-CH_3$

C = $H-\underset{Cl}{CH}-CO_2-CH_3$

D = $H-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CO_2-CH_3$

E = $H-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-CO_2-CH_3$

F = $Cl-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-CO_2CH_3$

G = $Cl-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CO_2CH_3$

TABLEAU IX. Détermination des pentes à l'origine p, et de la longueur de chaîne ν

Réactif AB	A	B	C	D	E	F	G
p	17	10	11,4	10	12,6	10	10
$\nu = \frac{\Delta[OL]}{\Delta t} / \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$	10	4,4	3,3	1,8	3,7	2,5	1

A = $Br-CH_2-CO_2CH_3$

B = $Br-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO_2CH_3$

C = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CO_2CH_3$

D = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

E = $H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

F = $Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

G = $Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CO_2CH_3$

A l'exception du réactif A : $Br-CH_2-CO_2CH_3$, pour lequel la vitesse d'amorçage est presque doublée, et d'une légère anomalie pour le réactif E = $Cl_2CH-CO_2CH_3$, la vitesse d'amorçage est pratiquement indépendante du milieu.

Le calcul de longueur de chaîne cinétique ν est fait en admettant que tous les radicaux Am° formés sont efficaces pour la réaction d'amorçage. Il est possible que l'efficacité de Am° pour la réaction d'addition ne soit pas à 100 %. Dans ce cas les valeurs obtenues ci-dessus pour ν représentent des valeurs minimales.

La longueur de chaîne cinétique est d'autant plus petite que la vitesse de consommation de l'oléfine décroît. Les valeurs des constantes calculées sont entachées d'une erreur par excès d'autant plus grande que la chaîne cinétique est courte.

La détermination des pentes p des courbes de la fig. VIII permet d'évaluer la vitesse d'amorçage VO pour laquelle la concentration

[P] du peroxyde de benzoyle doit être exprimée en Mole-litre^{-1} seconde^{-1}.

Les courbes de la fig. VIII représentent une baisse de concentration du peroxyde P au cours du temps évalué en minutes, et la concentration du peroxyde, exprimée en indice de peroxyde IP est évaluée en fraction molaire de peroxyde dans 10 g de mélange réactionnel.

Pour exprimer [P] en unités cohérentes, nous devons appliquer aux mesures expérimentales, un facteur tenant compte de la densité d. du mélange réactionnel de l'indice de peroxyde d'une Mole de peroxyde de benzoyle égal à 66.000, de l'expression du temps en secondes.

On obtient : $$VO = p \times \frac{100\ d}{66.000} \times \frac{1}{60}$$

D'après l'équation 5 :

$$k\ exp. = k_2[A^\circ]\ [1 + \frac{kp[OL]}{ktr[AB]}]$$

la constante expérimentale corrigée par un facteur égal à :

$\frac{ktr\ [AB]}{ktr.[AB]+kp\ [OL]}$ permet d'atteindre l'expression $k_2\ [A^\circ]$ où k_2 représente la constante de l'étape d'addition [2], et $[A^\circ]$ la concentration stationnaire des radicaux A°.

Compte tenu des hypothèses formulées, nous avons vu que la concentration stationnaire des radicaux A° ne dépend que de la vitesse d'amorçage et de la constante de terminaison k_4 de la réaction :

$A^\circ + A^\circ \xrightarrow{k4} A^2$ [4]

$$[A^\circ] = \frac{VO^{1/2}}{k_4^{1/2}}$$

Nous pouvons évaluer $VO^{1/2}$ et calculer $k_2/k_4^{1/2}$, nous atteignons ainsi la constante d'addition k_2 à un facteur près dû à la constante de terminaison à la puissance 1/2

TABLEAU X.

Réactif AB	A	B	C	D	E	F	G
$VO \times 10^4$ $(M.l^{-1}s^{-1})$	7	3,7	3,7	2,9	4,3	3,7	3,2
$VO^{1/2}.10^2$	2,65	1,93	1,93	1,7	2,1	1,93	1,8
k_2 [A°]	11,8	2,9	1,24	0,24	0,66	0,81	0,32
$k_2/k_4^{1/2}$	440	150	65	14	35	42	17

A = $Br-CH_2-CO_2-CH_3$

B = $Br-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CO_2CH_3$

C = $H-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H-CO_2-CH_3$

D = $H-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CO_2-CH_3$

E = $H-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}-CO_2-CH_3$

F = $Cl-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}-CO_2CH_3$

G = $Cl-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CO_2-CH_3$

Les valeurs ainsi calculées de $k_2/k_4^{1/2}$ sont approchées, elles sont d'autant plus exactes que les hypothèses simplificatrices qui ont permis le calcul sont justifiées.

Pour minimiser les erreurs, nous avons exprimé ces valeurs en échelle relative en prenant pour référence le réactif pour lequel la valeur $k_2/k_4^{1/2}$ est la plus faible.

Nous avons également établi pour les constantes de transfert une échelle relative à partir du même réactif de référence d'après les valeurs obtenues pour les rapports ktr/kp exprimées dans le tableau VII et calculées selon l'équation 6.

TABLEAU XI.

Réactif AB	C^{te} d'addition relative $k_2/k_4^{1/2}$	C^{te} de transfert relative ktr/kp (rel.)
A = $Br\text{-}CH_2CO_2CH_3$	31	3,2
B = $Br\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}CO_2CH_3$	11	3,9
C = $H\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}CO_2CH_3$	4,6	1
D = $H\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}\text{-}CO_2CH_3$	1	1
E = $H\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}\text{-}CO_2CH_3$	2,5	1,2
F = $Cl\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}\text{-}CO_2CH_3$	3	2,1
G = $Cl\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}\text{-}CO_2CH_3$	1,2	1,9

D'après cette série de résultats, nous pouvons déduire en première approximation que :

- les vitesses de réaction dépendent de l'étape d'addition [2] ;
- les rendements en adduits 1-1 dépendent de la compétition entre vitesses de l'étape de transfert [3] et de propagation de télomérisation.

D) Interprétation des résultats

Les résultats que nous venons de présenter peuvent être discutés en fonction :

- soit de la structure de la double liaison. Nous avons déjà comparé les résultats obtenus par addition de deux halogéno-esters sur l'undecylenate et l'oléate de méthyle,
- soit de la structure de l'hélogéno-ester, l'oléfine opposée étant le decène-1.

L'influence de cette structure se manifeste :

I- Dans l'étape de transfert

$$ACC^\circ + B\text{-}A \xrightarrow{k_3} ACCB + A^\circ \qquad [3]$$

La réaction a lieu par attaque frontale de l'atome B, étirement de la liaison A-B selon un processus synchrone ; l'énergie nécessaire pour rompre la liaison A-B est partiellement compensée par l'énergie fournie par la formation de la nouvelle liaison.

II- Dans l'étape d'addition

$$A^\circ + OL \longrightarrow ACC^\circ$$

L influence des phénomènes stériques est particulièrement importante, tant au niveau de l'oléfine qu'à celui du radical A° ; on sait en effet que la vitesse d'addition dépend de la grosseur de A° (7), cependant il ne faut pas négliger les éléments de stabilisation et la polarité de A°.

Nous allons discuter plus particulièrement de l'influence de la structure de l'halogénoester sur les étapes de transfert et d'addition telles que nous venons de les expliciter.

I - Etude de l'étape de transfert

Il faut se rappeler que les constantes de transfert ktr/kp (tableau XI) concernent des valeurs statistiques de ktr et kp et dépendent de la répartition des poids moléculaires des produits d'addition. Cependant, puisque les conditions réactionnelles favorisent la formation de l'adduit 1-1, la constante de transfert k_3 de la réaction [3] entre pour une part prépondérante dans la valeur statistique de ktr.

Dans cette mesure, et pour les cas que nous avons étudiés, les valeurs des constantes de transfert dépendent de la nature de l'atome B transféré, de la structure du radical A° partant, et aussi du radical ACC° dont les caractéristiques stériques et polaires sont différentes selon que le groupement A- de ACC° est un ester simple, ramifié ou chloré. Les différences polaires dues à la structure de $A(CC)^\circ_n$ pour n = 1 s'atténuent dès que n = 2 (10) ; par contre, l'influence des facteurs stériques croît avec n (9). La part faite à la nature de $A(CC)^\circ_n$ dans la réaction de transfert est donc impossible à déterminer à partir des données que nous possédons.

D après l'examen de l'échelle relative des constantes de transfert ktr/kp, c'est la nature de l'atome B transféré qui constitue le facteur principal influençant la réaction de transfert :

Le rapport ktr/kp est de l'ordre de 1 quand B est l'hydrogène, de l'ordre de 2 quand B est le chlore, de l'ordre de 3,5 quand B est le brome.

Pour un atome B de même nature, la réactivité de la réaction de transfert dépend de la structure du radical A° formé, mais alors les comparaisons sont plus délicates, puisque nous ne connaissons pas l'influence de la nature de ACC°.

Dans le cas où l'atome B est le brome, les différences observées entre les réactions de transfert sur $Br-CH_2-CO_2Me$, et sur $Br-\underset{CH_3}{CH}-CO_2Me$ sont très nettes. D'une part, l'énergie de la liaison C-Br est la plus faible des trois types de liaisons A-B étudiées (C-H, C-Cl et C-Br) ; dans la détermination de la réactivité l'influence de la nature de B quand B est le brome, est alors relativement moins grande et laisse une plus grande

importance aux facteurs de deuxième ordre dus à la structure de A°. D'autre part les deux radicaux A° formés $^{\circ}CH_2CO_2Me$ et $^{\circ}CH(CH_3)CO_2Me$ sont très différents dans l'un et l'autre cas ; l'un est primaire, l'autre secondaire, stabilisé par un méthyle. Ces différences de stabilité font que la constante de transfert du deuxième réactif est nettement supérieure : 3,9 au lieu de 3,2.

En ce qui concerne les réactifs chlorés les comparaisons sont plus subtiles ; nous devons distinguer deux cas selon que la réaction de transfert se fait :

par rupture d'une liaison C-Cl (esters F et G)

par rupture d'une liaison C-H (esters C, D et E).

Dans le deuxième cas, nous formons les radicaux A° suivants :

$H-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CO_2-CH_3$ $\qquad$ $CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CO_2CH_3$ $\qquad$ $Cl-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CO_2CH_3$

qui ont tous les trois un atome de chlore et la fonction ester comme éléments de stabilisation.

La constante de transfert relative pour les deux premiers motifs est égale à 1, c'est la valeur la plus faible trouvée, le transfert sur H est en effet celui qui demande le plus d'énergie. Le fait que nous trouvions la même valeur de transfert pour :

$H-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CO_2Me$ et pour $CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CO_2CH_3$ montre que, dans ce cas, la contribution de stabilisation due au méthyle n'intervient pas ; sa valeur est faible vis-à-vis de l'énergie de dissociation de la liaison C-H, ou l'effet dû à la stabilisation est annulé par l'importance de l'encombrement stérique dû à la présence du chlore et du méthyle.

Pour le troisième motif $Cl-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CO_2-Me$, la présence d'un deuxième chlore semble favoriser légèrement le transfert puisque nous trouvons une constante relative égale à 1,2. Cependant la contribution à la stabilité due au deuxième chlore n'est certainement pas la même que celle due au premier. Les énergies de stabilisation de chaque groupement ne sont pas additives (11).

Dans le cas du dichloroacétate, on a vu (12) qu'il existe une compétition entre transfert sur hydrogène et transfert sur chlore dans une proportion de l'ordre de 10 %, qui peut perturber les phénomènes observés.

Dans le cas des esters F et G : $Cl-\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}-CO_2-Me$ et $Cl-\overset{CH_3}{\underset{Cl}{C}}-CO_2-Me$

le phénomène est plus simple puisque la réaction de transfert se fait uniquement par rupture d'une liaison C-Cl.

Quand il se forme le radical $Cl-\overset{Cl}{\underset{\cdot}{C}}-CO_2-Me$, la constante de transfert relative est 2,1, elle n'est que 1,9 pour le radical : $CH_3-\overset{Cl}{\underset{\cdot}{C}}-CO_2Me$. Dans ce cas encore il semble que la présence d'un chlore favorise plus le transfert qu'un méthyle. Il faudrait peut-être d'ailleurs tenir compte du facteur de probabilité, le radical intermédiaire ACC° a trois chances de réagir avec un chlore d'une molécule de trichlroacétate contre deux d'une molécule de dichloropropionate de méthyle.

En conclusion, le facteur important intervenant dans la réaction de transfert est dû à l'énergie de dissociation de la liaison qui se rompt. La nature du radical formé intervient dans une moindre mesure, et de façon complexe, par des contributions d'ordre énergétique, polaire et stérique.

II- Etude de l'étape d'addition

En utilisant le réactif A-B à une concentration dix fois supérieure à celle de l'oléfine, nous pouvions penser que l'étape d'addition serait l'étape déterminante de vitesse. Alors la vitesse globale observée serait déterminée par la vitesse de l'étape d'addition.

L'examen de l'échelle relative des constantes d'addition et des courbes des vitesses de réaction, montre que la vitesse globale d'addition est effectivement fonction de la structure du radical A° qui s'additionne.

A partir des constantes expérimentales, nous avons calculé des constantes de l'étape d'addition, à un facteur près faisant intervenir les constantes de l'étape de terminaison à la puissance 1/2, avec l'hypothèse de travail formulée au départ à savoir : l'étape déterminante de vitesse est l'étape d'addition.

Cette hypothèse entraîne les conséquences suivantes :

Dans la réaction de transfert [3] :

$$ACC^\circ + AB \xrightarrow{k_3} ACCB + A^\circ$$

AB est toujours en très large excès par rapport à la concentration de ACC° ; les réactions de terminaison [6] dues à ACC° : $_2ACC^\circ \xrightarrow{K6} (ACC)^2$ sont négligeables vis à vis de la réaction de terminaison de A°.

A vitesse d'amorçage et efficacité des radicaux amorceurs équivalentes, la concentration stationnaire des radicaux A° ne dépend que des constantes de terminaison.

Si les faits expérimentaux vérifiaient ces hypothèses, la vitesse globale observée et les constantes relatives calculées devraient dépendre uniquement de la structure du radical A° qui s'additionne.

Ces hypothèses ne constituent en fait que des approximations, et les erreurs qui en découlent imposent des limites à notre échelle de comparaison. Ainsi, en toute rigueur, dans l'échelle relative des constantes d'addition, on devrait avoir la même valeur pour les réactifs F : dichloro, E : trichloroacétate de méthyle d'une part et les réactifs G et D mono et dichloropropionate de méthyle d'autre part ; or dans les deux cas, nous trouvons des valeurs légèrement différentes.

Dans un de ces deux groupes, pour l'un ou l'autre des réactifs, l'étape d'addition [2] : $A^\circ + OL \xrightarrow{k2} ACC^\circ$ ne diffère que par la concentration des radicaux A°.

Pour le transfert nous avons :

$$[3] : ACC^\circ + Cl\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CO_2Me \xrightarrow{k_3} ACC\text{-}Cl + A^\circ$$

$$[3'] : ACC^\circ + H\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CO_2Me \xrightarrow{k'_3} A\text{-}CCH + A^\circ$$

Considérons les terminaisons :

$$[4] : \quad A^\circ + A^\circ \xrightarrow{k_4} A^2$$

$$[6] : \quad ACC^\circ + ACC^\circ \xrightarrow{k_6} (ACC)^2$$

Nous avons considéré que $[A^\circ] \gg [ACC^\circ]$, donc nous négligeons la réaction [6] par rapport à la réaction [4] et la concentration stationnaire de A° ne dépend que de la constante de terminaison k_4, à vitesse d'amorçage constante.

Nous avons vu que, puisque $\frac{[AB]}{[OL]} = 10$, pour que $[A^\circ] \gg [ACC^\circ]$, il faut que $k_3 \gg k_2 \times 10^{-1}$.

Or d'après les valeurs relatives des constantes de transfert, nous pouvons supposer que le rapport $\frac{k_3}{k'_3}$ est de l'ordre de 2.

Dans ce deuxième cas, la condition limite où $[ACC^\circ] \leq [A^\circ]$ peut s'écrire $k'_3 \geq 2 \cdot k_2 \times 10^{-1}$.

Pour que les approximations faites dans le calcul des constantes relatives d'addition soient valables, il faut donc que les constantes de transfert k_3 soient au moins 20 fois supérieures aux constantes d'addition k_2.

Nous ne connaissons pas les valeurs de ces constantes, mais les résultats obtenus, légèrement différents entre F et E d'une part, G et D d'autre part, font penser que nous sommes à la limite des conditions de concentrations relatives pour étudier l'étape d'addition En particulier, dans le cas de transfert sur AB, quand B = H, la vitesse de terminaison [6] doit intervenir dans l'établissement de la vitesse globale de réaction.

Il est dangereux d'établir une comparaison générale du point de vue vitesse de l'étape d'addition pour tous les réactifs AB étudiés. Mais, d'après l'échelle relative des constantes de transfert, il est possible de classer les réactifs en trois groupes : pour B = brome, B = chlore, B = hydrogène. A l'intérieur de chaque groupe, les constantes de transfert sont sensiblement du même ordre. On peut espérer alors que les hypothèses cinétiques soient permises avec la même approximation et que les comparaisons relatives à chaque groupe restent valables.

Nous nous bornerons donc à examiner l'influence de la structure du radical A° sur l'étape d'addition, à l'intérieur de chacun des trois groupes.

a. Cas des bromo-esters

Quand on substitue un H du radical primaire $\dot{C}H_2-CO_2-Me$ par un CH_3, conduisant au radical secondaire $\dot{C}H(CH_3)-CO_2-Me$, la vitesse d'addition est ralentie par un facteur 3.
Ce ralentissement peut s'expliquer par des considérations d'ordre stérique et par la meilleure stabilisation du radical $\dot{C}H(CH_3)-CO_2-Me$ (13).

b. Cas des chloro-esters

Il faut dissocier les chloroesters donnant lieu à un transfert de chlore et ceux donnant lieu à un transfert d'hydrogène. Nous remarquerons qu'à l'intérieur de chaque groupe nous aboutissons aux mêmes conclusions.

Dans le cas des réactifs F et G, par transfert sur le chlore, nous formons les radicaux A° suivants :

$$\dot{C}Cl_2-CO_2-Me \quad \text{et} \quad \dot{C}(Cl)(CH_3)-CO_2-Me.$$

Dans le cas des réactifs E et D nous formons les mêmes radicaux par tranfert sur l'hydrogène.

Dans les deux cas, le radical $\dot{C}(Cl)(CH_3)-CO_2-Me$ s'additionne deux fois moins vite que le radical $\dot{C}Cl_2-CO_2-Me$.

Nous pouvons donc éliminer de la discussion la comparaison des réactifs par transfert sur le chlore puisque dans les comparaisons à l'intérieur d'un groupe la nature de l'atome transféré n'intervient pas.

Nous comparerons donc les chloro-esters donnant lieu à un transfert sur l'hydrogène :

La comparaison des réactifs C et D qui conduisent aux radicaux A° respectifs :

$\cdot CH(Cl)-CO_2Me$ et $\cdot C(CH_3)(Cl)-CO_2Me$ montre que le second radical s'additionne environ quatre fois moins vite que le premier.

La comparaison des réactifs C et C mettant en jeu les radicaux

$^{\circ}CH(Cl)-CO_2Me$ et $\cdot C(Cl)_2-CO_2Me$ montre que le second radical est ralenti par un facteur 2.

Nous avons vu que pour les réactifs C et D le radical $\cdot C(Cl)(CH_3)-CO_2Me$ est ralenti par un facteur 2 par rapport à $\cdot C(Cl)_2-CO_2Me$.

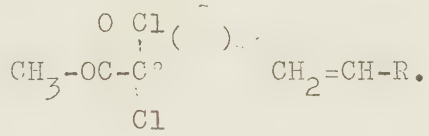
Quand on substitue un H par un CH_3 on observe un ralentissement maximum dans les deux cas, ralentissement marqué par un facteur 3 à 4. L'importance de ce ralentissement est sans doute avant tout d'origine stérique : le rayon de Van der Waals de CH_3 est de 2,0 A, celui de H est de 1,2 Å. En effet si la contribution à la stabilisation du radical A° par CH_3 jouait un grand rôle, elle devrait avoir une influence plus grande dans le cas de $CH(CH_3)-CO_2Me$ que dans le cas de $C(CH_3)(Cl)-CO_2Me$, où on a déjà une stabilisation due au chlore.

Quand on substitue un H par un Cl : l'addition est ralentie par un facteur 2, du point de vue encombrement stérique le chlore (rayon de Van der Waals = 1,8 Å) est moins volumineux que le méthyle. Puisqu'il s'agit déjà d'un radical monochloré, l'effet de stabilisation dû au deuxième chlore est sans doute de peu d'importance ; il est possible qu'il existe un effet polaire attracteur de la part du chlore qui facilite l'addition sur la double liaison et compense en partie l'effet stérique défavorable. Quoi qu'il en soit, le chlore provoque un ralentissement moitié moindre que le méthyle.

Quand on substitue un Cl par un CH_3, on ralentit l'addition par un facteur 2, or ici du point de vue stérique on remplace un volume

de rayon 1,8 Å par un volume de rayon 2,0 Å, les différences d'ordre stérique sont peu marquées, les différences dues à la stabilisation doivent être peu importantes. On peut penser qu'ici ce sont les effets polaires dus au rôle électroattracteur du chlore qui ont le plus d'influence.

On peut conclure que, dans tous les cas, la substitution d'un atome du radical A° par un CH_3 ralentit la vitesse d'addition plus que ne le fait la substitution par un chlore. Les effets stériques sont sans doute déterminants, mais les effets polaires ont également leur importance, puisque lorsqu'on remplace un chlore par un méthyle on observe un net ralentissement. On peut penser qu'un radical chloré électroattracteur favorise l'état de transition dans la réaction d'addition sur la double liaison.



III. PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Dosage de l'oléfine

- Indice d'iode

Méthode de Wijs, principe de dosage

On fait réagir sur l'oléfine une solution de monochlorure d'iode en excès, dans l'acide acétique, après réaction de l'excès sur l'iodure de potassium, on dose l'iode correspondant par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

L oléfine est dosée à partir de sa solution dans le réactif, soit à une concentration maximum de 10 % ; on ajuste les prélèvements pour que la quantité d'oléfine présente dans l'échantillon reste sensiblement la même pour chaque dosage ; néanmoins l'erreur relative sur le pourcentage de consommation augmente avec la diminution de

quantité l'oléfine présente dans le mélange ; elle peut être estimée à $\pm$ 2 % en début de réaction et $\pm$ 5 % après que la concentration de l'oléfine ait diminué de moitié.

Méthode infra-rouge

Pour le dosage par IR, nous utilisons la bande $\gamma(CH_2)$ des hydrogènes de la double liaison terminale $-CH=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ qui se situe à 910 cm^{-1}.

La différence de mesure entre la solution dans CS_2 contenant l'échantillon à doser et le solvant pur nous donne la concentration en oléfine selon la relation : $\text{Log}\frac{Io}{I} = \ldots c.l.$

La concentration est déterminée en utilisant une courbe d'étalonnage réalisée par des mesures de $\text{Log}\frac{Io}{I}$ de solutions à différentes concentrations exactement connues en oléfine.

Dans la pratique, l'erreur expérimentale croît rapidement avec la dilution et finalement cette méthode de dosage par I.R. s'est révélée beaucoup moins précise que celle par détermination de l'indice d'iode.

Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Le dosage d'un produit X ne peut se faire que par rapport à un prdduit Y de référence, appelé étalon interne, introduit quantitativement dans le mélange contenant X à doser. Il est nécessaire que le produit X soit isolé à l'état pur et identifié. On choisit pour Y un produit si possible de structure voisine. Des mélanges de composition connue à partir des produits purs X et Y permettent de déterminer le rapport de proportionnalité entre les surfaces S et S' des pics dus à X et Y et les poids correspondants et d'établir la courbe d'étalonnage de X par rapport à Y.

A partir d'un poids p' de l'étalon Y introduit dans un poids p de l'échantillon contenant X, de la courbe d'étalonnage et de la valeur des surfaces S et S' correspondant aux pics Y et X dans ces conditions, on peut déduire le poids de X contenu dans l'échantillon. On évalue la surface des pics en les assimilant à des triangles et calculant le produit de la hauteur du pic par sa largeur à mi-hauteur.

Il importe que le pic soit symétrique, que les deux surfaces à mesurer soient sensiblement égales, que la lecture de la largeur du pic soit faite avec le maximum de précision : pour une mesure de 5 mm, une erreur de $\pm$ 0,05 mm entraîne une augmentation de l'erreur relative de 2 %. On estime la précision à 5 % ; mais lorsque le produit X à doser est en faible concentration, les erreurs augmentent davantage.

Comme dans le cas de l'infra-rouge, nous avons limité l'emploi de cette méthode au dosage de l'undecylénate de méthyle, elle s'est révélée moins précise et d'un emploi moins général que le dosage par indice d'iode.

2 - Dosage des adduits, ou de leurs produits de transformation, en fin de réaction

Nous avons utilisé la technique de dosage chromatographique par étalonnage interne.

Adduits chlorés

On fait réagir pendant 5 h un mélange réactionnel de composition connue ; après réaction on détermine la composition du mélange final : l'indice d'iode permet de calculer l'oléfine qui n'a pas réagi ; l'introduction d'un étalon interne dans un poids p du mélange réactionnel final permet de déterminer la quantité d'adduit formé. Dans nos conditions réactionnelles, l'oléfine au départ est à une concentration de 10 %, l'adduit formé aura donc au maximum la même concentration ; cependant le réactif AB en excès a un temps de rétention très court et ne gêne pas le dosage de l'adduit, il suffit que le poids P du mélange réactionnel soit 10 à 15 fois plus important que le poids de l'étalon interne pour pouvoir mesurer dans des conditions comparables, les surfaces de l'étalon interne et de l'adduit. Nous avons d'autre part évaporé le mélange réactionnel à poids constant, les résultats obtenus par CPG dans ce cas sont comparables à ceux obtenus à partir du mélange réactionnel brut. Nous pouvons admettre que la composition en adduit du mélange réactionnel est obtenue par CPG à $\pm$ 3 %, le calcul du rendement ramené à la quantité d'oléfine qui a effectivement réagi est au mieux déterminé à $\pm$ 3 % près, la précision relative est d'autant

plus grande que la consommation de l'oléfine est proche de 100 %, nous avons donc multiplié les essais et pris une moyenne statistique.

Adduits bromés

Nous avions espéré pouvoir doser directement à partir du mélange réactionnel les adduits γ bromés de faible poids moléculaire, les conditions de température en CPG étant suffisamment basses pour éviter leur décomposition thermique. Il est effectivement possible de doser dans le mélange réactionnel le γ bromononoate de méthyle obtenu par addition du bromoacétate de méthyle sur l'heptène-1. Cependant l'analyse chromatographique du mélange réactionnel obtenu par addition du bromopropionate de méthyle sur l'heptène-1 met en évidence la formation dans des proportions pratiquement identiques de deux produits diastéréoisomères : $CH_3-(CH_2)_4-\underset{Br}{CH}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CO_2CH_3$, identifiés par analyse élémentaire, indice de saponification et obtention quantitative d'une même lactone à partir de la saponification de l'un ou de l'autre. L'un des deux est thermiquement instable et ne permet pas le dosage quantitatif en CPG. Nous avons dû abandonner cette méthode.

Saponification quantitative, dosage des lactones

Après un temps de réaction de 2 h 1/2, on détermine par indice d'iode la quantité d'oléfine n'ayant pas réagi dans le mélange réactionnel, on prélève d'autre part un échantillon p_1, on y ajoute une solution de potasse hydroalcoolique N calculée en excès en tenant compte du réactif et de la quantité maximum d'adduit formé ; on laisse à ébullition 5 h, extrait quantitativement à l'oxyde d'éthyle et évapore à poids constant p_2. On détermine par étalonnage interne en CPG la quantité de lactone contenue dans le mélange saponifié p_2. On peut alors déduire la quantité d'ester γ -bromé contenu dans p_1 et déterminer le rendement en adduit 1-1.

3 - Détermination de vitesse de réaction

Prélèvements au cours du temps

Dans un récipient de 50 à 60 cm^3, du type fiole de Fourneau, à tubulure latérale munie d'un verre fritté plongeant, on introduit un mélange réactionnel de composition déterminée par pesée : 0,7 g de decène-1, 0,200 g de peroxyde de benzoyle, 9,1 g de réactif A-B. Le récipient est surmonté d'un réfrigérant ascendant et on maintient un léger courant d'azote par la tubulure latérale. Après dix minutes de dégazage, on prélève à l'aide d'une pipette au travers du réfrigérant, une quantité de mélange réactionnel que l'on pèse dans un erlenmeyer rodé, bouché, préalablement taré et sur laquelle on détermine l'indice d'iode. Le récipient est plongé dans un bain thermostaté à 90°, et des prélèvements sont opérés, de la même façon, au cours du temps, pour la détermination des indices d'iode.

Préparation d'ampoules scellées

A l'aide d'un long entonnoir, on introduit dans le fond d'une ampoule de 5 à 10 cm^3, à longue tige, 2 cm^3 d'un mélange réactionnel de composition déterminée par pesée et dont on a mesuré l'indice d'iode initial. L'ampoule est connectée à un appareil permettant par un système de robinets d'y faire un vide poussé au moyen d'une pompe à distillation de mercure. Pour éliminer les gaz dissous, on refroidit l'ampoule dans l'air liquide, on fait le vide, l'ampoule séparée de la pompe à vide est réchauffée puis à nouveau refroidie et vidée. On scelle ensuite sous vide. Les ampoules ainsi scellées sont placées au bain thermostaté à 90° pendant un temps déterminé. Après réaction, des prélèvements pesés permettent la détermination de l'indice d'iode.

Les deux méthodes : prélèvements ou ampoules scellées, sont concordantes.

La détermination de la composition du mélange en fin de réaction a été faite à partir d'ampoules scellées.

TABLEAU 15. Addition de bromoacétate d'éthyle
sur undecylenate de méthyle : sous azote H
en présence d'air H'

sur oléate de méthyle sous azote J
en présence d'air J'

Temps	Indice d'Iode		% oléfine consommée		Indice d'Iode		% oléfine consommée	
	H	J	H	J	H'	J'	H'	J'
0	12,8	12,8	0	0	12,8	12,8	0	0
15'	9,2	-	28	-	11,9	-	7	
30'	2,8	11,7	78	8	11,1	11,7	13	8
60'	1,3	10,5	90	18	9,6	10,5	25	18
90'	0,7	-	95					
120'	0,6	9,6	95	25	8,3	9,6	35	25
180'	-	9,4	-	30	8	9,4	37	30
240'	-	8,7	-	32	-	8,7	-	32

TABLEAU 16. Addition de chloroacétate d'éthyle

sur undecylenate de méthyle — sous azote K

en présence d'air K'

sur oléate de méthyle — sous azote L

en présence d'air L'

Temps	Indice d'Iode		% oléfine consommée		Indice d'iode		% oléfine consommée	
	K	L	K	L	K'	L'	K'	L'
0	12,8	12,8	0	0	12,8	12,8	0	0
30'	10,2	11,7	20	8	11,5	11,7	10	8
60'	7,9	10,65	38	16	10,3	10,65	19	16
120'	4,2	10,5	67	18	9	10,5	32	18
180'	2,8	10,2	78	20	7,7	10,2	40	20
240'	1,7	10	87	22	7	10	45	22
300'	-	-	-	-	6,6	-	48	

TABLEAU 17. Addition de : bromoacétate de méthyle : A
bromo-2 propionate de méthyle : B
sur décène-1

Temps	Indice d'iode (*)		% oléfine consommée (**)	
	A	B	A	B
0	12,8	12,8	0	0
10'	7,3	10,75	43	16
20'	2,9	8,45	77	34
30'	1,3	6,65	90	48
40'	0,65	5,6	95	56
50'	0,4	4,6	97	64
60'	0,3	3,7	98	71
75'	-	2,9	-	77
90'	-	2,3	-	82
120'	-	1,6	-	87

(*) La précision de mesure est de $\pm$ 1 %

(**) Calculé par rapport à l'oléfine mise en réaction.

TABLEAU 18. Addition de : chloroacétate de méthyle : C
chloro-2 propionate de méthyle : D
sur decène-1.

Temps	Indice d'iode		% oléfine consommée	
	C	D	C	D
0	12,8	12,8	0	0
15'	11,2	12,4	12,5	3
30'	9,7	12	24	6
60'	6,9	11,2	46	12,5
120'	3,7	9,8	71	24
180'	1,8	9,1	86	29
140'	1,3	8,5	90	34
300'	1	8	92	38

TABLEAU 19. Addition de : dichloroacétate de méthyle : E
trichloroacétate de méthyle : F
sur decène-1

Temps	Indice d'iode		% oléfine consommée	
	E	F	E	F
0	12,4	12,5	0	0
15'	11,5	11,5	7,5	8
30'	10,5	10,6	15	16
45'	9,2	9,3	25	25
60'	8,7	8,5	30	32
90'	7,1	6,6	43	47
120'	6	5,6	52	54
180'	4,45	3,85	65	70
240'	3,3	3,05	73	75

TABLEAU 20. Addition de : chloro-2 propionate de méthyle : D
dichloro-2-2 propionate de méthyle : G
sur decène-1

Temps	Indice d'iode		% oléfine consommée	
	D	G	D	G
0	12,8	12,4	0	0
15'	12,4	-	3	-
30'	12	11,5	6	5,5
60'	11,2	10,5	12,5	13
90'	-	9,7	-	20
120'	9,8	9	24	26
150'	-	8,5	-	29
180'	9,1	8,3	29	33
210'	-	7,5	-	37
240'	8,5	7,2	38	39

TABLEAU 21. Vitesse de disparition (*) du peroxyde de benzoyle en solution dans les halogéno-esters (A à G) (**)

Temps :		0	5'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	40'	45'	50'	60'
IP	A	1400	1300	1250	1150	1040	980	900	800	770		695	480
	B	1450	1480	1460	1400	1350		1260	1220	1120		1030	940
	C	1330	1300	1240	1190	1120	1075	1040	1000	950	930	885	840
	D	1340	1300	1270	1170	1160	1110	1050		985		950	805
	E	1320	1440	1350	1320	1240		1180			1030		920
	F	1480	1475	1380		1280	1240	1220					1085
	G	1430	1460	1430	1320	1265	1260	1200					950

(*) suivie par mesure de l'indice de peroxyde I_p

(**) peroxyde de benzoyle : 0,2 g ; decène-1 : 0,7 g ; halogéno-ester : 9,1 g.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.S. HUYSER, "Free Radical chain Reactions", Wiley Interscience, 1970.

(2) J.C. JUNGERS, "Cinétique chimique appliquée".

(3) J.A. KERR, Chem. Rev., 1966, 66, 465.

(4) M.S. KHARASCH, H.N. FRIEDLANDER, J. Org. Chem., 1949, 14, 239.

(5) J.I.G. CADOGAN, I.H. SADLER, J. Chem. Soc., 1966, B, 1191.

(6) J.I.G. CADOGAN, D.H. HEY, J.T. SHARP, J. Chem. Soc., 1967, B, 803.

(7) M. CAPKA, V. CHVALOVSKY, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1968, 33, 2872.

(8) M.S. KHARASCH, P.S. SKELL, P. FISHER, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 105

(9) C. WALLING, Freee Radicals in solution, Wiley London, 1957, p. 245.

(10) R.Kh. FREIDLINA, AV TERENT'EV, N.S. IKONNIKOV, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, 1970, 3554.

(11) E.D. SAFRONENKO, I.B. AFANAS'EV, Zhurnal Organicheskai Khimii, 1968, 4 2086.

(12) P. GUERRINI, J. SORBA, D. LEFORT, C.R. Acad. Sci. (c), 1971, 272, 1690

(13) C. RUCHARDT, G. HAMPRECHT ; Chem. Ber., 1968, 101, 3957.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons étudié l influence de différents facteurs sur la réactivité de certains halogéno-esters lors de l'addition radicalaire sur des composés éthyléniques pour donner des adduits 1/1.

Ces réactions se déroulent selon un processus en chaîne de longueur plus ou moins importante et dont les deux étapes de propagation sont une réaction d'addition du radical obtenu à partir de l'halogéno-ester :

$$A^\circ + C{=}C \longrightarrow A\text{-}C\text{-}C^\circ \qquad (1)$$

et une réaction de transfert qui conduit à l'adduit 1/1 :

$$A\text{-}C\text{-}C^\circ + AB \longrightarrow A\text{-}C\text{-}C\text{-}B + A^\circ \qquad (2)$$

En maintenant les conditions expérimentales identiques dans toutes les expériences, la détermination de la vitesse de disparition de l'oléfine et du rendement en adduit 1/1 nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes concernant chacune des deux étapes (1) et (2).

Pour l'étape d'addition (1) : la réactivité est fonction non seulement de la structure de la double liaison (une double liaison monosubstituée comme celle de l'undécylénate de méthyle est environ 4 fois plus réactive que celle, disubstituée, de l'oléate de méthyle) mais également de la structure du radical A°. L'encombrement stérique au niveau du radical A° joue un effet ralentisseur très net ($CH_2\dot{C}O_2CH_3$ s'additionne 3 fois plus vite que $\dot{C}H\text{-}CO_2CH_3$-). La présence d'un chlore sur le radical A° exerce un effet stérique certain mais par contre accélère relativement la vitesse d'addition par suite d'un effet polaire favorable ($Cl_2\dot{C}\ CO_2CH_3$ s'additionne 2 fois plus vite que $Cl\text{-}\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-}\ CO_2CH_3$).

Pour l'étape de transfert (2) : la réactivité dépend évidemment très fortement de l'énergie de dissociation de la liaison rompue dans l'halogéno-ester A-B.

Lorsqu'on se place dans les conditions synthétiques de l'adduit 1/1 (ACCB) c'est-à-dire en utilisant un gros excès d'halogénoester, c'est davantage la structure du radical A° qui influence la réactivité globale du système (vitesse de disparition de l'oléfine et rendement en adduit 1/1) que l'énergie de dissociation de la liaison A-B de l'halogéno-ester considéré.

Par ailleurs l'influence de la nature ou de la quantité d'amorceur ainsi que celle de l'oxygène agissant comme inhibiteur est différente selon la réactivité du système c'est-à-dire selon la longueur cinétique de chaîne.

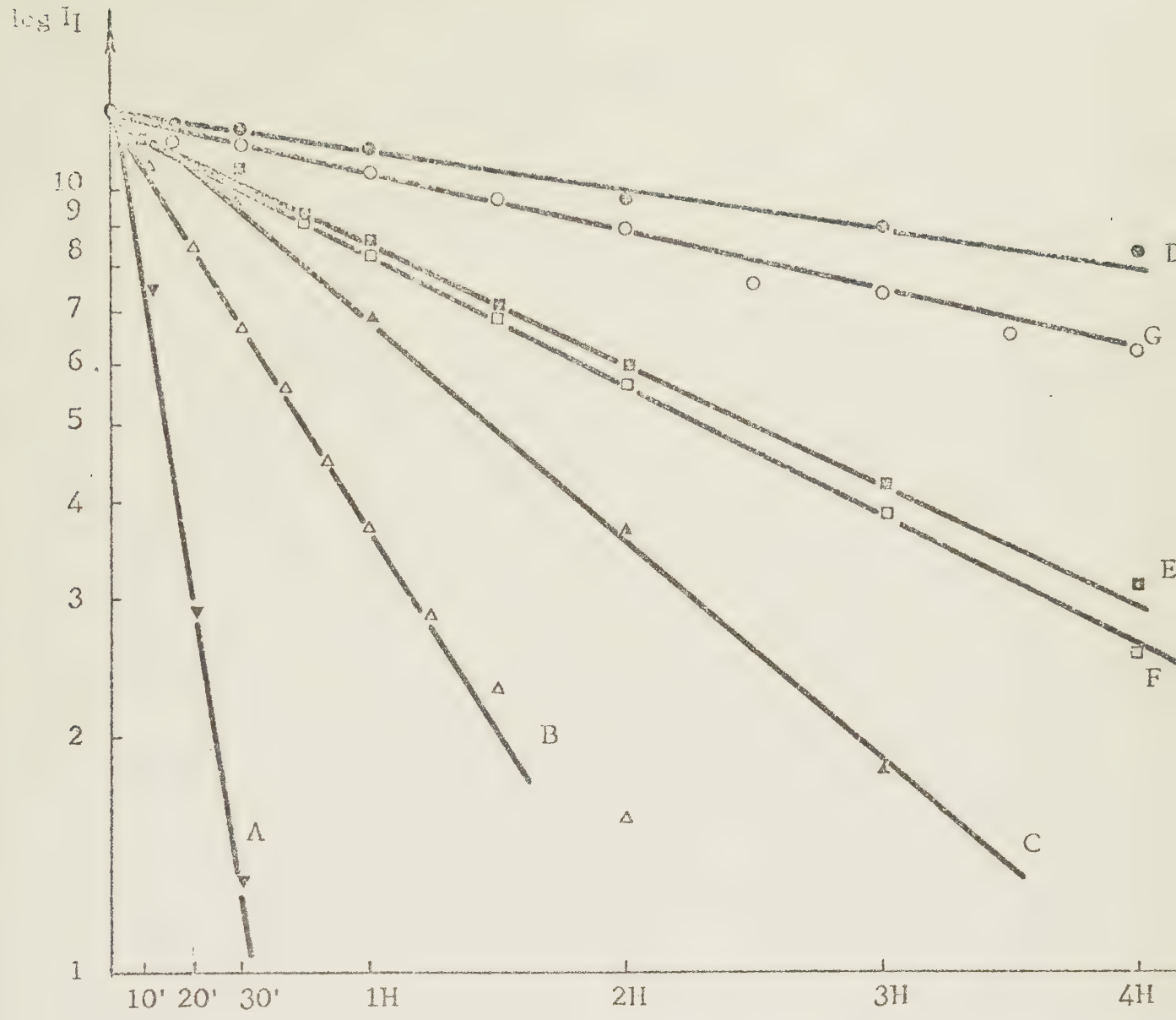


Fig. 9

A = $Br-CH_2-CO_2-CH_3$

B = $Br-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO_2-CH_3$

C = $H-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CO_2-CH_3$

D = $H-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CO_2-CH_3$

E = $H-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CO_2-CH_3$

F = $Cl-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CO_2-CH_3$

G = $Cl-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CO_2-CH_3$

ENSEMBLE DES RESULTATS

Réactifs AB	A	B	C	D	E	F	G
k_{exp} $(5^{-1}.10^{-4})$	14	3,4	1,8	0,37	1	1,1	0,44
Rdt (Adduit 1-1) %	80	82	60	55	55	67	67
Long.de chaîne cinétique Valeurs minimales	10	4,4	3,3	1,8	3,7	2,5	1
Valeur statistique de ktr/kp	0,41	0,50	0,13	0,13	0,15	0,27	0,24
Echelle relative de ktr/kp	3,2	3,9	1	1	1,2	1,9	2,1
* Correction approchée de k_{exp}	11,8	2,9	1,24	0,24	0,66	0,81	0,32
**Calcul du rapport k_2/k_4 1/2	440	150	65	14	35	42	17
Echelle relative de k_2/k_4 1/2	31	11	4,6	1	2,5	3	1,2

* k_{exp} corrigée : en négligeant $f(V_o)$ et utilisant la valeur statistique de ktr/kp

** Calcul de $[A^\circ] = V_o$ 1/2/k_4 1/2

où V_o = vitesse d'amorçage considérée avec une efficacité de 100 %

k_4 = Cte de vitesse de terminaison des radicaux A° ; on néglige les autres modes de terminaison.